

## Materiales de carbono: estructuras y formas

### Carbon materials: their structures and types

Juan M. D. Tascón

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo

[tascon@incar.csic.es](mailto:tascon@incar.csic.es)

#### RESUMEN:

Se presenta una visión general de las estructuras y formas del carbono en estado sólido, con el principal objetivo de elaborar criterios de clasificación que permitan situar a cada tipo determinado de sólido carbonoso en el conjunto global. Tras una breve descripción de las estructuras básicas (diamante, grafito hexagonal, carbinos), se examinan las formas del carbono con hibridación  $sp^2$  predominante, que constituyen la mayor parte de los materiales de carbono de interés práctico. Se presenta una clasificación fenomenológica de estos materiales en grafiticos, grafitizables y no grafitizables. Finalmente, se desarrolla el concepto de unidad estructural básica de los materiales de carbono y se destaca la importancia de los grados de apilamiento y de orientación de los constituyentes básicos como criterios de clasificación. Se ilustra con ejemplos la aplicación de la difracción de rayos X, espectroscopía Raman y diferentes técnicas microscópicas a la caracterización estructural de este amplio conjunto de materiales.

**Palabras clave:** Materiales de Carbono, Estructura, Grafito, Nanotubos de Carbono

#### ABSTRACT:

A general overview of carbon structures and forms is presented, with the main objective of establishing criteria to rationally classify carbon materials. A brief outline of the basic structures (diamond, hexagonal graphite, carbynes) is followed by that of solids with predominating  $sp^2$  hybridization, which constitute the majority of carbon-based materials with practical interest. A phenomenological classification of these materials into graphitic, graphitizable and non-graphitizable is presented. Finally, the concept of basic structural unit is developed and the importance of the stacking and orientation degrees of basic constituents is highlighted. Several examples are used to illustrate the application of X-ray diffraction, Raman spectroscopy and different microscopic techniques to the structural characterization of this wide set of materials.

**Keywords:** Carbon Materials, Structure, Graphite, Carbon Nanotubes

#### REFERENCIAS Y ENLACES

- [1] E. Fitzer, K.-H. Köchling, H. P. Boehm, H., Marsh, "Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995)", *Pure Appl. Chem.* **67**, 473-506 (1995).
- [2] F. Rodríguez-Reinoso, "Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbón", *Carbon* **27**, 305-312 (1989).
- [3] I. A. S. Edwards, "Structure in carbons and carbon forms", pp. 1-36, en *Introduction to Carbon Science* (H. Marsh Ed.), Butterworths, Londres (1989).
- [4] H. Marsh, "Carbon materials: an overview of carbon artefacts", Cap. 1 en *Introduction to Carbon Technologies*, H. Marsh, E. A. Heintz y F. Rodríguez-Reinoso, Eds., Servicio de Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, (1997).
- [5] J. Wilks, E. Wilks, *Properties and Applications of Diamond*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1994).
- [6] M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. Bigelow, Eds., *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Marcel Dekker, Nueva York (1998).

- [7] B. McEnaney, "Structure and bonding in carbon materials", Cap. 1 en *Carbon Materials for Advanced Technologies*, T. D. Burchell, Ed., Elsevier, Amsterdam (1999).
- [8] R. B. Heimann, J. Kleiman, N. M. Salansky, "Structural aspects and conformation of linear carbon polytypes (carbines)", *Carbon* **22**, 147-156 (1984).
- [9] R. C. Haddon, R. E. Palmer, H. W. Kroto, P. A. Sermon, "The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors", *Philos. T. Roy. Soc. A* **343**, 53-62 (1993).
- [10] J.-C. Charlier, X. Gonze, J.-P. Michenaud, "First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s)", *Carbon* **32**, 289-299 (1994).
- [11] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, Y. Koga, "Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization", *Carbon* **35**, 1654-1658 (1997).
- [12] L. Kavan, J. Kastner, "Carbyne forms of carbon: continuation of the story", *Carbon* **32**, 1533-1536 (1994).
- [13] Y. P. Kundryavtsev, S. Evsyukov, M. Guseva, V. Babaev, V. Khvostov, "Carbyne – A linear chainline carbon allotrope", Cap. 1 en *Chemistry and Physics of Carbon*, P. A. Thrower Ed., vol. 25, pp. 2-70 (1997).
- [14] F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, "The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994", *Carbon* **34**, 141-153 (1996).
- [15] M. S. Dresselhaus, "Future directions in carbon science", *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 1-34 (1997).
- [16] Y. Tanabe, E. Yasuda, "Carbon alloys", *Carbon* **38**, 329-334 (2000).
- [17] E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kaneko, M. Endo, A. Oya, Y. Tanabe, *Carbon Alloys. New Concepts to Develop Carbon Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam (2003).
- [18] R. E. Franklin, "Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons", *P. Roy. Soc. London A-Mat. Phys.* **209**, 196-218 (1951).
- [19] J. D. Brooks, G. H. Taylor, "The formation of some graphitized carbons", Cap. 5 en *Chemistry and Physics of Carbon*, P. A. Thrower Ed., vol. 4, 243-286 (1969).
- [20] M. Granda, R. Santamaría, R. Menéndez, "Coal tar pitch: composition and pyrolysis behavior", Cap. 4 en *Chemistry and Physics of Carbon*, Ljubisa R. Radovic Ed. vol 28, 263-330 (2003).
- [21] A. L. Fernández, M. Granda, J. Bermejo, R. Menéndez, P. Bernad, "Carbon precursors from anthracene oil. Insight into the reactions of anthracene oil with sulphur", *Energ.Fuel.* **12**, 949-957 (1998).
- [22] M. Inagaki, T. Takeichi, Y. Hishiyama, A. Oberlin, "High quality graphite films produced from aromatic polyimides", Cap. 3 en *Chemistry and Physics of Carbon*, P. A. Thrower Ed., vol. 26, pp. 245-333 (1999).
- [23] M. Inagaki, "Highly Oriented Graphites", Cap. 2 en *New Carbons. Control of Structure and Functions*. Elsevier, Amsterdam (2000).
- [24] M. Inagaki, J. M. D. Tascón, "Pore formation and control in carbon materials", Cap. 2 en *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, T. J. Bandoz, Ed., Elsevier, Amsterdam (2006).
- [25] M. Guigon, A. Oberlin, "Preliminary studies of mesophase-pitch-based carbon fibres: structure and microtexture", *Compos. Sci. Technol.* **25**, 231-241 (1986).
- [26] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, "Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes", *Science* **306**, 1362-1364 (2004).
- [27] B. Bhushan, Ed., *Springer Handbook of Nanotechnology*, p. 43, Springer, Berlin (2004).
- [28] J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, "Triangular versus honeycomb structure in atomic-resolution STM images of graphite", *Carbon* **39**, 476-479 (2001).
- [29] A. Cuesta, *Factores determinantes de la Reactividad de Fibras de Carbono y otros Materiales Carbonosos*, Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo (1994).
- [30] N. Iwashita, C. R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki, "Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials", *Carbon* **42**, 701-714 (2004).
- [31] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, "Raman microprobe studies on carbon materials", *Carbon* **32**, 1523-1532 (1994).
- [32] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, "Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials", *J. Mater. Chem.* **8**, 2875-2879 (1998).

## 1. Introducción

Los materiales de carbono presentan una amplia variedad de propiedades que los hace insustituibles en campos de aplicación muy diferentes. El amplio espectro de materiales implicados y la terminología muy variada (que frecuentemente incluye nombres derivados de la actividad industrial) hacen aconsejable establecer criterios de clasificación de estos materiales que permitan situarlos, y comparar unos con otros, dentro del conjunto global de los sólidos constituidos exclusivamente por carbono. Con este objetivo, en el presente trabajo se propone analizar y clasificar a estos materiales mediante el uso de criterios estructurales. A lo largo del mismo utilizaremos con frecuencia las normas de terminología adoptadas por la IUPAC [1], y basadas en anteriores definiciones del Comité Internacional para la Caracterización y la Terminología del Carbono (ICCCCT), de las que existe una traducción española [2]. Algunas revisiones previas [3,4] contienen asimismo información detallada sobre la terminología de este tipo de materiales. Los sólidos relacionados con la estructura del diamante tienen su propia terminología [5-7]. El Apéndice 1 presenta un breve glosario de los términos utilizados en este trabajo (no existe una coincidencia estricta con las normas antes mencionadas), y sus equivalentes en las lenguas inglesa y francesa.

## 2. Estructuras del carbono en estado sólido

El elemento carbono, con un número atómico de 6, posee una configuración electrónica  $[\text{He}]2s^2 2p^2$ . Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales:  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$ , que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos, respectivamente. La Tabla I resume la relación existente entre tipos de enlace, estereoquímica y estructuras del carbono sólido

Tabla I  
Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono sólido.

Tipo de hibridación	Estereoquímica	Estructuras
$sp^3$	Tetraédrica	Diamante Lonsdaleíta
$sp^2$	Trigonal plana	Grafito hexagonal Grafito romboédrico
$sp$	Lineal	Carbinos

El diamante, en el que los átomos de carbono se encuentran en estado de hibridación  $sp^3$ , presenta una estereoquímica tetraédrica y una estructura cúbica centrada en las caras (Figura 1). Existe otra estructura de átomos de carbono también con hibridación  $sp^3$ , denominada lonsdaleíta, constituida por tetraedros ensamblados entre sí en una red hexagonal tipo wurtzita (Figura 1). La lonsdaleíta, muy poco frecuente, ha sido encontrada en meteoritos, y puede ser preparada a partir del grafito por aplicación de presión estática. La Figura 1 muestra una analogía existente entre la estructura de lonsdaleíta y las de diamante y grafito [8], donde los hexágonos rayados adoptan conformaciones de bañera, de silla y planar, respectivamente.

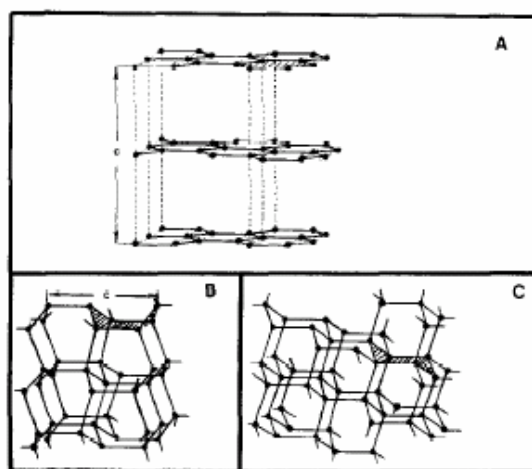


Fig. 1. Relación entre las estructuras de grafito (A), lonsdaleíta (B) y diamante (C). Adaptado de la Ref. [8].

Como es bien conocido, los fullerenos son los únicos sólidos moleculares en el conjunto de los materiales de carbono. Presentan una estructura a base de poliedros formados por pentágonos y hexágonos de átomos de carbono ensamblados entre sí. Su estado de hibridación es intermedio entre  $sp^3$  y  $sp^2$  (el carácter  $sp^3$  deriva de la curvatura del poliedro), siendo de  $sp^{2.28}$  [9] para el caso concreto de la molécula de  $C_{60}$  o buckminsterfullereno, representante arquetípico de esta nueva estructura del carbono. Lo propio ocurre con los nanotubos de carbono, tanto por contener semiesferas de fullerenos en sus extremos como por derivar (al menos, formalmente) de los mismos.

El grafito es otra forma alotrópica del elemento carbono, consistente en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensado plano. Los grafenos se unen entre sí en la dirección del eje z mediante un enlace de tipo metálico de muy baja energía (del orden de

magnitud de las fuerzas de van der Waals). Existen dos formas posibles de apilamiento de los grafenos: la hexagonal tipo Bernal (ABAB) y la romboédrica (ABCABC); la estructura denominada “hexagonal simple”, incluida asimismo en la Figura 2, es sólo hipotética. La estructura romboédrica se transforma irreversiblemente en la hexagonal a  $T > 1600$  K, por lo que no puede estar presente en los grafitos sintéticos obtenidos por tratamiento térmico. A partir de este punto, denominaremos abreviadamente al grafito hexagonal (tipo Bernal) como grafito, hecho comúnmente tolerado por las normas de nomenclatura [1,2] dada la escasa importancia del grafito romboédrico

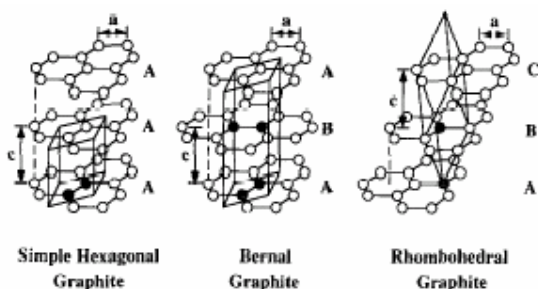


Fig. 2. Estructuras del grafito: hexagonal “simple”, hexagonal tipo Bernal y romboédrico. Adaptado de la Ref. [10].

Los carbinos son sólidos de color blanco constituidos por átomos de carbono con hibridación  $sp$ . Existen dos posibilidades para esta estructura lineal: poliino ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ ) y policumuleno ( $=C=C=C=C=$ ). De acuerdo con la clasificación basada en el tipo de enlace presente, son los carbinos (y no los fullerenos, como se afirma frecuentemente) lo que debe ser considerado como “la tercera forma alotrópica del carbono”. Hay que tener en cuenta que la lonsdaleíta y el grafito romboédrico son politipos en lugar de nuevas estructuras con una ecuación de estado netamente diferente, por lo que no deben ser considerados como verdaderos alótropos del carbono [11]. El escaso conocimiento sobre los carbinos, y las dudas sobre su existencia real en forma pura [12], son factores que han contribuido a dicha interpretación. Se han descrito una serie de variedades impuras denominadas  $\alpha$ - y  $\beta$ -carbinos, chaoíta, carbono VI, carbonos VIII-XIII, etc. Algunos de estos sólidos son de origen natural (la chaoíta fue descubierta en el cráter del meteorito Ries, Alemania), y otros fueron sintetizados mediante reacciones tales como la deshidropolicondensación oxidante del acetileno [13]. Esta estructura ha sido detectada en cantidades macroscópicas en presencia de heteroátomos (que

aseguran la electroneutralidad en los extremos de la cadena lineal), por ej., en los polivinilcianuros,  $H-(C\equiv C)_n-CN$  ( $n=2-4$ ).

Los diagramas de fases del carbono se limitan generalmente a recoger las zonas de existencia del diamante y el grafito (además de las fases líquida y vapor) sin incluir al resto de las fases sólidas. Algunos diagramas muy detallados, como el de la Figura 3, muestran como mucho las zonas de existencia de fases metaestables o transformaciones espontáneas, unas y otras derivadas de los esfuerzos de convertir grafito en diamante [14].

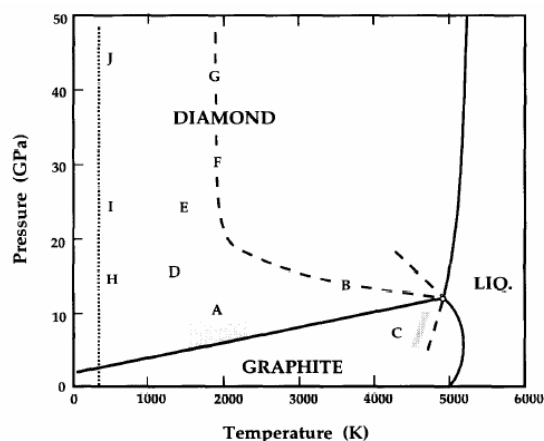


Fig. 3. Diagrama de fases del carbono. Las letras indican diferentes transformaciones entre grafito y diamante. Adaptado de la ref. [14].

Se ha señalado, por tanto [15], la necesidad de definir de manera precisa las zonas de estabilidad de las nuevas estructuras del carbono e incluirlas en dichos diagramas. En este sentido, el diagrama ternario que se muestra en la Figura 4 ha representado un avance significativo, al considerar a los distintos tipos de material de carbono en función del tipo de hibridación existente (vértices del triángulo) [11]. A lo largo de los lados del triángulo aparecen formas con grado de hibridación intermedio  $sp^n$ , tales como los fullerenos y nanotubos ( $2 < n < 3$ ), los menos conocidos “grafinos” y ciclo [N] carbonos monocíclicos ( $1 < n < 2$ ), y los hipotéticos “superdiamantes” ( $1 < n < 3$ ,  $n \neq 2$ ). Existen diagramas ternarios similares donde se indican las zonas de existencia de grupos de materiales más específicos, como películas de carbono amorfas, en función del tipo de enlace ( $sp^3$  ó  $sp^2$ ) y el contenido en hidrógeno, o bien de películas de diamante CVD en función de los contenidos de carbono, hidrógeno y oxígeno [7].



Fig. 4. Diagrama ternario de los alótropos del carbono. Adaptado de la Ref. [11].

### 3. Formas del carbono $sp^2$ . Materiales grafiticos, grafitizables y no grafitizables

Los sólidos carbonosos que caen en el interior del triángulo de la Figura 4 corresponden obviamente a mezclas de los tres tipos de hibridación. Un amplio grupo de investigadores japoneses [16,17] ha acuñado en años recientes la denominación “aleaciones del carbono” para designar a los materiales constituidos principalmente por átomos de carbono en sistemas multicomponentes, en los que cada componente tiene interacciones físicas o químicas con los demás. Este concepto, muy amplio, abarca por una parte a mezclas de diferentes fases (tal como ocurre, por ejemplo, en los materiales compuestos carbono-carbono), y se extiende a materiales que contienen heteroátomos. El hecho relevante a los efectos del presente trabajo es que, en dicha definición, los átomos de carbono con diferentes tipos de orbitales híbridos se consideran como diferentes componentes.

El conjunto de materiales de carbono que presentan mezclas de los tres tipos de hibridación incluye numerosos materiales de interés práctico, que nosotros denominaremos formas del carbono, y que, si exceptuamos casos puntuales como el del llamado “carbono amorfo tipo diamante”, presentan una proporción mayoritaria de átomos de carbono en hibridación  $sp^2$ . En virtud de ello, es un hecho conocido que la estructura del grafito domine ampliamente las discusiones sobre ciencia y tecnología de los materiales de carbono. En este contexto, es habitual considerar a la gran mayoría de las formas del carbono (brea, carbón activado, carbono pirolítico, carbono tipo vidrio, coque, fibras

de carbono, mesofase carbonosa, negros de carbono...) como relacionadas con la estructura del grafito, que se toma como referencia del máximo grado de perfección estructural, habiéndose establecido como criterio para poder considerar a un material de carbono como grafito (o, más precisamente, como material grafitico), que en el mismo los grafenos se dispongan paralelamente unos a otros sí en una red cristalina tridimensional.

Así pues, no cabe hablar de grafito para referirse a materiales que no presenten una estructura grafitica tridimensional de largo alcance, aunque hayan sido tratados a temperaturas  $>2500$  K, involucradas en el proceso denominado grafitización. Tales sólidos, denominados materiales no grafiticos, se pueden subdividir en grafitizables y no grafitizables. Ya en 1951, Rosalind Franklin [18] estableció una clasificación en estos dos grupos basándose en que los sólidos carbonosos se convirtiesen o no en grafito por tratamiento térmico a 2273 K, y propuso los modelos estructurales que se reproducen en la Figura 5. De acuerdo con las ideas de Franklin, los sólidos grafitizables contienen un conjunto de unidades turbostráticas orientadas de modo aproximadamente paralelo entre sí (pre-grafítico), mientras que en los no grafitizables esas unidades están dispuestas de modo aleatorio, encontrándose puenteadas unas con otras por especies de carbono desordenado.

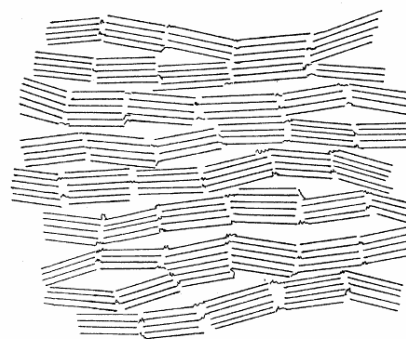


Figure 7. Schematic representation of the structure of a graphitizing (but non-graphitic) carbon.

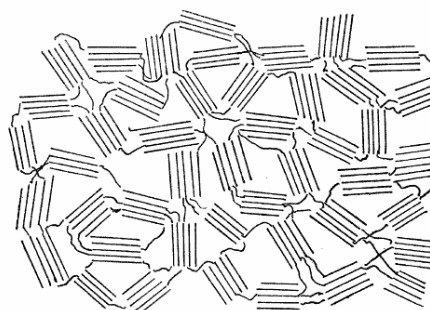


Figure 8. Schematic representation of the structure of a non-graphitizing carbon.

Fig. 5. Esquemas originales de Franklin para las estructuras de los materiales grafitizables (superior) y no grafitizables (inferior). Adaptado de la ref. [18].

Posteriormente, el ICCCT [1,2] [1,2] estableció una definición de materiales no grafitizables como aquellos sólidos carbonosos no grafiticos que no se transforman en carbono grafitico mediante un único tratamiento térmico a temperaturas de hasta 3300 K y presión atmosférica o inferior a ésta (es decir, mediante grafitización). Esta definición es empírica y obviamente arbitraria. Algunos tipos importantes de formas del carbono no grafitizables son el negro de carbono, el hollín, el carbono tipo vidrio, el carbón activado, el carbonizado, el carbón mineral (exceptuando a los carbones bituminosos y a determinadas antracitas), y el carbón vegetal o de madera. El tipo más representativo de los sólidos carbonosos no grafitizables es el carbonizado, definido como un producto de la carbonización de materia orgánica natural o sintética que no ha pasado por un estado fluido durante la carbonización.

El grupo complementario del anterior lo constituyen los denominados materiales grafitizables, que se definen (simplemente “por diferencia”) como aquellos sólidos carbonosos no grafiticos que se transforman en carbono grafitico mediante un tratamiento térmico de grafitización. Entre ellos están el coque, la brea, la mesofase carbonosa, el carbono pirolítico y buena parte de las fibras de carbono (se deben excluir las procedentes de breas isótropas, cuyo grado de ordenamiento estructural es muy bajo). La forma del carbono más representativa de este grupo, alternativa al concepto de carbonizado, es el coque, definido como un sólido rico en carbono no grafitico, producido por la pirólisis de materia orgánica que ha pasado, al menos en parte, a través de un estado líquido o de cristal líquido durante la carbonización.

La diferencia de matiz entre las definiciones de carbonizado y coque deriva de la observación de la formación de una mesofase o cristal líquido durante la pirólisis de determinados tipos de precursores de sólidos carbonosos con un grado de orden estructural elevado [19]. La mesofase carbonosa se genera a partir de agrupaciones de láminas de compuestos poliaromáticos que se disponen paralelamente entre sí unidas por fuerzas de van der Waals (mesógenos, Figura 6), adoptando una configuración pregrafítica que se transformará en carbono grafitico a temperaturas más elevadas. Como ilustración del comportamiento térmico de un material típicamente grafitizable, la Figura 6 incluye una serie de imágenes obtenidas por microscopía óptica correspondientes a la evolución de una brea que genera mesofase durante la pirólisis [20]. Puede observarse que los mesógenos inicialmente formados se agrupan en forma de microsferas de mesofase anisótropas, que se separan de la fase isotrópica fluida. Al progresar la pirólisis con el

aumento de temperatura tienen lugar reacciones de polimerización y condensación, las microsferas crecen y coalescen unas con otras y aumenta la viscosidad hasta que se produce la solidificación en forma de coque.

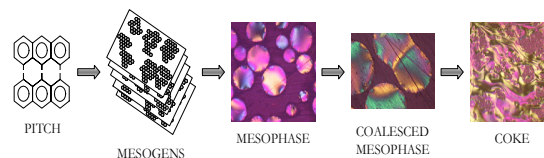


Figura 6. Esquema del proceso de carbonización de una brea (temperaturas crecientes de izquierda a derecha). Adaptado de la Ref. [20].

La microscopía óptica con luz polarizada se revela, por tanto, como una técnica muy útil para el seguimiento de la evolución de un precursor de material grafitico en los diferentes estadios de la pirólisis. Para ello se examinan los colores de interferencia debidos a la orientación de las láminas en la superficie del material. La morfología observada constituye la denominada textura óptica, que permite clasificar materiales de carbono de acuerdo con su grado de anisotropía. Como ejemplo, la Figura 7 muestra cuatro tipos diferentes de textura óptica de coques obtenidos a partir de un mismo precursor (aceite de antraceno) variando el contenido de azufre incorporado [21].

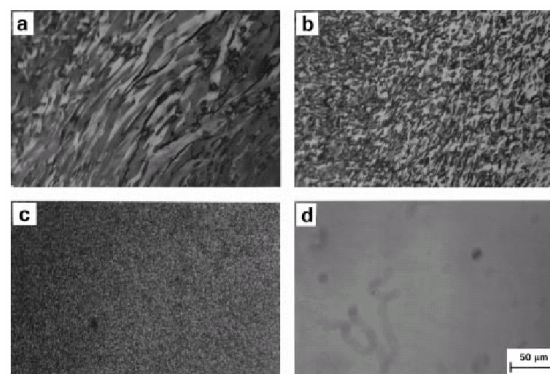


Figura 7. Tipos de textura óptica presentes en una serie de coques obtenidos a partir del mismo precursor mediante diferentes tratamientos con azufre. A, dominios fluidos; b, pequeños dominios; c, mosaico fino; d, isotrópico. Adaptado de la Ref. [21].

Cabe mencionar dos excepciones a la regla general de considerar que los materiales grafitizables deben pasar por una etapa fluida para que las láminas poliaromáticas se apilen unas con otras y puedan dar lugar, en último extremo, a carbono

grafítico. Por una parte, es bien conocido que la sacarosa y otros azúcares sencillos generan carbono no grafitizable, si bien funden antes de comenzar a descomponerse por carbonización. Sin embargo, esto no representa una excepción importante, ya que se trata de una verdadera fusión y no de la formación intermedia de mesofase carbonosa. En cambio, el posterior descubrimiento de la posibilidad de obtener carbono grafitico por descomposición térmica de los polímeros denominados poliimididas ha representado más que una simple excepción a la regla establecida. De hecho, como veremos a continuación, se ha observado que la transformación térmica de las poliimididas en grafito transcurre a través de la formación de un sistema de poros planos y no implica en modo alguno la presencia intermedia de ningún tipo de mesofase [22]. Además, el producto final de esta transformación se ha revelado como uno de los tipos de grafito sintético de mayor grado de perfección estructural [23], comparable en calidad al grafito pirolítico altamente orientado. En consecuencia, la clasificación en sólidos grafitizables y no grafitizables, que es ya de por sí imperfecta al fijar unas condiciones de temperatura y presión arbitrarias, se revela como poco estricta, por lo que se la debe considerar válida únicamente como criterio aproximado de clasificación de las muy variadas formas del carbono con hibridación  $sp^2$  predominante.

#### 4. Técnicas de caracterización estructural de materiales de carbono. Las unidades estructurales básicas y sus grados de apilamiento y orientación

Además de la microscopía óptica, otras técnicas de mayor grado de resolución, principalmente la microscopía electrónica de transmisión (TEM), han contribuido muy significativamente a la caracterización estructural de los materiales de carbono al permitir visualizar directamente las nanotexturas de los mismos. Así, esta técnica puso en evidencia la formación de poros aplanados y su transformación repentina en capas grafiticas planas a 2823 K por grafitización de la poliimida Kapton, pasando el apilamiento de los planos de turbostrático a grafitico [22]. Entre los conceptos de mayor relevancia surgidos de la caracterización estructural de sólidos carbonosos mediante TEM está el de unidad estructural básica (BSU), que Agnès Oberlin y colaboradores definieron como un apilamiento paralelo de entre 2 y 4 capas poliaromáticas con no más de 10-20 anillos. Este concepto ayuda, entre otras cosas, a interpretar la existencia de poros intrínsecos en determinados sólidos carbonosos [24].

La Figura 8 muestra un esquema de la BSU de las fibras de carbono [25], conjunto de materiales que, con el denominador común de su morfología fibrosa, reproducen en sí mismos la amplia variabilidad de características propia del conjunto de los materiales de carbono: existen fibras de carbono grafiticas, grafitizables y no grafitizables, dependiendo de las condiciones de preparación y del tipo de materia prima de partida.

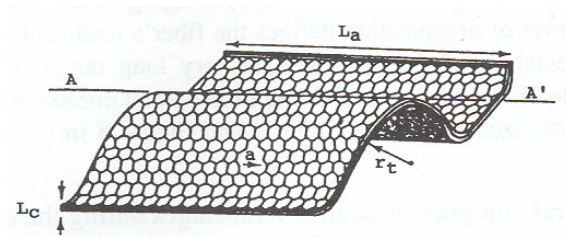


Fig. 8. Esquema de la BSU de las fibras de carbono. Adaptado de la Ref. [25].

Un concepto relacionado con el de BSU es el de dominio molecular local (LMO), consistente en una agrupación de BSUs con una orientación aproximadamente común. La disposición de las BSUs, con mayor o menor grado de LMO, ha permitido explicar el carácter grafitizable y profundizar en el mecanismo de la grafitización.

La TEM es ampliamente aplicada en la actualidad al estudio estructural de nuevas formas del carbono. Así, la Figura 9 muestra imágenes de nanotubos de carbono de pared simple obtenidos recientemente por el grupo de Iijima [26] por depósito químico en fase de vapor catalítico en presencia de pequeñas cantidades de agua, que promueve y dirige la actividad del catalizador hacia la obtención de nanotubos con una pureza superior al 99.98% de carbono. Las microfotografías TEM de la Figura 9 han sido utilizadas como prueba evidente de la ausencia de partículas de carbono amorfo y de partículas metálicas de catalizador. La Figura 10 muestra uno de los muchos ejemplos de imágenes TEM de nanotubos de multipared que aparecen en la literatura [27], donde se aprecia claramente el paralelismo de los grafenos, en la disposición que se ha dado en llamar “de muñeca rusa”.

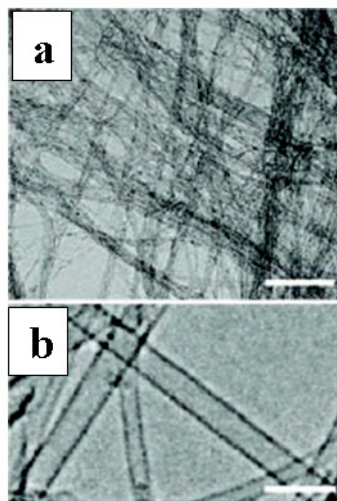


Fig. 9. Imágenes TEM de nanotubos de monopared a dos resoluciones diferentes. Las barras de escala representan 1 μm en la fotografía (a) y 5 nm en la (b). Adaptado de la Ref. [26].



Fig. 10. Imagen TEM de un nanotubo de multipared concéntrico. Barra de escala, 4 nm. El diagrama insertado en la zona superior izquierda ilustra la disposición concéntrica de los grafenos. Adaptado de la Ref. [27].

Las microscopías de fuerza atómica (AFM) y de efecto túnel (STM), que poseen un poder de resolución aún más elevado que el de la HRTEM, proporcionan asimismo criterios de caracterización estructural de los materiales de carbono. Así, la Figura 11 muestra dos imágenes STM correspondientes a las estructuras superficiales triangular y en panal de abeja del grafito. La primera, más favorecida por razones de densidad electrónica, muestra sólo aquellos átomos de carbono que no tienen otro justamente debajo (en el siguiente grafeno), sino que están situados sobre el centro de un hexágono. La segunda, que aparece menos frecuentemente, es lo que cabría esperar intuitivamente si no existiesen estos efectos electrónicos. Se ha sugerido [28] que la aparición de

la estructura en panal de abeja bajo determinadas condiciones de operación en STM pueda estar asociada con la presencia de defectos que favorezcan un deslizamiento del grafeno más superficial como consecuencia de las fuerzas ejercidas por las sondas STM.

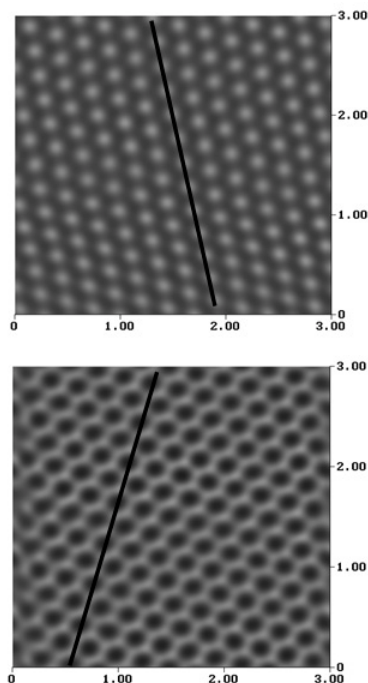


Fig. 11. Imágenes STM a resolución atómica de la superficie de un grafito pirólitico altamente orientado, mostrando las estructuras triangular (izquierda) y de panal de abeja (derecha). Adaptado de la Ref. [28].

La difracción de rayos X (DRX), técnica de caracterización estructural por excelencia, permite no sólo diferenciar las estructuras del carbono entre sí, sino también determinar el grado en que una determinada forma del carbono se aproxima a la estructura grafitica. Así, la Figura 12 muestra una serie de difractogramas de rayos X de materiales con diferente grado de orden estructural [29], observándose cómo el pico de difracción a  $25-26^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondiente a la familia de planos (002), se desplaza hacia ángulos más bajos (por tanto, espaciados más altos) y se ensancha al aumentar el grado de desorden. Por aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer, particularizada al caso de materiales de carbono por Warren [29], se puede calcular la altura del microcristal grafitico en estos materiales ( $L_c$ ) (ver Figura 8). De modo análogo, a partir de la anchura del pico ( $I$ ) se puede determinar la anchura del microcristal ( $L_a$ ). Es de destacar el reciente esfuerzo de un grupo de investigadores japoneses para normalizar la metodología de caracterización de materiales de carbono por DRX [30].



La espectroscopía Raman es otra técnica muy útil para clasificar a los materiales de carbono con arreglo a criterios estructurales. Así, los espectros Raman de la mayoría de las formas del carbono de interés práctico incluyen dos bandas principales, denominadas banda G (~1575 cm<sup>-1</sup>) y banda D (~1355 cm<sup>-1</sup>), asociadas, respectivamente, con el orden grafitico y los defectos estructurales. La Figura 13 muestra la evolución de estas bandas y del espectro de segundo orden (2600-3200 cm<sup>-1</sup>, banda G' a ~2700 cm<sup>-1</sup>) para sólidos carbonosos con diferente grado de orden estructural (decreciente de arriba hacia abajo arriba en dicha figura). Se observa claramente la disminución de intensidad y el ensanchamiento de la banda D, el aumento paralelo de la banda G y la desaparición de la banda G' al pasar progresivamente desde grafitos hasta materiales muy desordenados tales como carbones minerales.

La relación de intensidades de las bandas G y D, así como las posiciones y anchuras de estas y otras bandas, se han revelado [31] como parámetros útiles para establecer criterios cuantitativos que permiten comparar el grado de orden estructural en diferentes tipos de materiales de carbono.

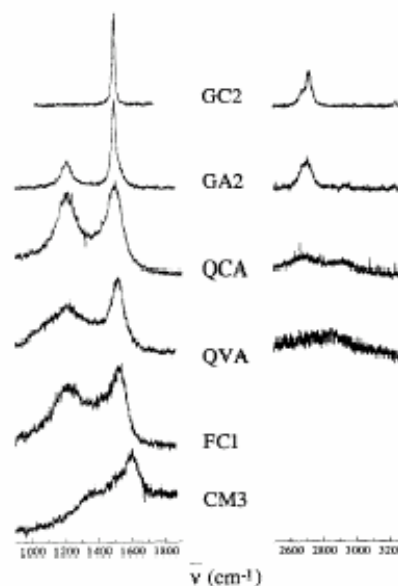


Fig. 13. Espectros Raman de varios materiales de carbono con el siguiente grado de orden estructural decreciente: grafito natural (GC2), grafito de alta superficie (GA2), coque calcinado de aguja (QCA), coque verde de aguja (QVA), fibras de carbono isotópicas (FC1) y carbón mineral subbituminoso (CM3). Adaptado de la Ref. [31].

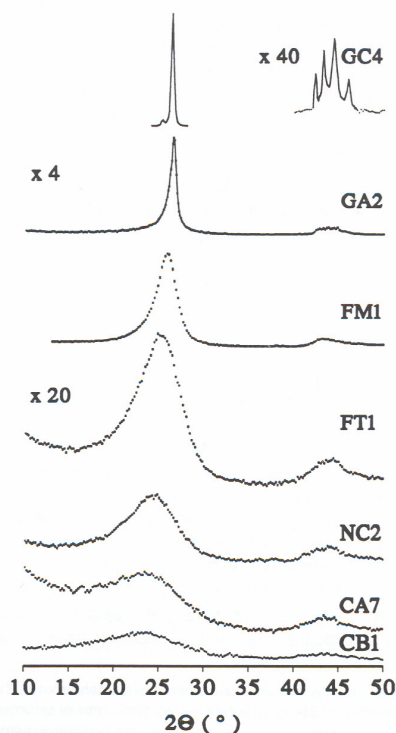


Fig. 12. Difractogramas de rayos X de varios tipos de material de carbono con la siguiente secuencia de perfección estructural decreciente: grafito sintético (GC4), grafito de alta superficie (GC2), fibras de carbono de alto módulo (FM1), fibras de carbono de alta fuerza (FT1), negro de carbono de horno (NC2), carbón activado (CA7) y carbonizado de lignito (CB1). Adaptado de la Ref. [29].

Las informaciones proporcionadas por la DRX y la espectroscopía Raman no son equivalentes, sino complementarias. De hecho, la difracción de Rayos X refleja el grado de grafitización de los materiales, mientras que la espectroscopía Raman responde al grado de orientación de las unidades estructurales básicas. Esto se muestra en la Figura 14, en la que se representan las variaciones de dos parámetros, derivados de cada una de esas técnicas [respectivamente, el espaciado basal  $d_{002}$  y la relación de intensidades ( $I_D/I_D+I_G$ )] para un número de materiales amplio (45 muestras diferentes) y variado (incluyendo sólidos tanto grafiticos como grafitizables y no grafitizables) [32]. Para bajos valores de ambos parámetros se obtiene una línea horizontal en la que se acumulan los puntos correspondientes a los grafitos (para los cuales,  $d_{002}$  se aproxima al valor ideal de 0.3354 nm). Tras una zona de transición entre materiales ordenados y desordenados (recta de pendiente intermedia), se pasa a una zona con amplia dispersión de resultados correspondiente a sólidos muy desordenados, para los cuales la relación ( $I_D/I_D+I_G$ ) oscila entre 60-80% mientras aumenta  $d_{002}$  (recta aproximadamente vertical). El punto correspondiente al corte de las dos prolongaciones (líneas de trazos) corresponde a un grafito natural microcristalino, que desde el punto de vista de la difracción de rayos X presenta orden grafitico, pero al que la espectroscopía Raman asimila a los materiales desordenados debido a su grado de orientación muy aleatorio.

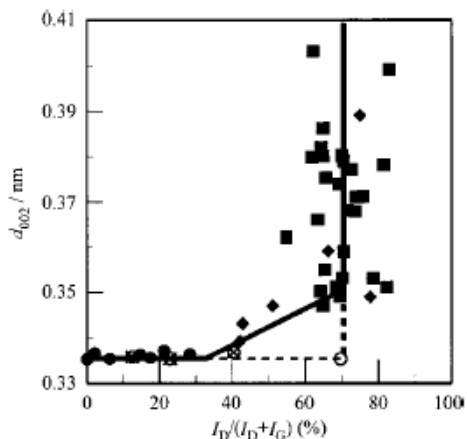


Fig. 14. Comparación de parámetros estructurales deducidos mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman para un amplio conjunto de materiales de carbono. Adaptado de la Ref. [32].

La importancia del grado de orientación de los constituyentes básicos de los materiales de carbono se pone en evidencia claramente en la Figura 15, que esquematiza los principales tipos de textura encontrados en función del tipo de orientación. Un extremo lo representa la orientación aleatoria, propia de los materiales altamente desordenados, tales como los carbones activados, los carbones vegetales o de madera y gran parte de los carbones minerales. En el extremo opuesto se encuentran los grafitos con su típica orientación planar, de los que algunos tipos muy perfectos [grafito kish, grafito pirolítico altamente orientado -HOPG-, grafito natural Ticonderoga (<http://phy.mtu.edu/~jaszczak/sterhill.html>)] representan casos paradigmáticos de elevado grado de orden estructural.

Se pueden definir otros tipos de orientación de acuerdo con criterios geométricos (Figura 15). Así, la orientación axial, propia de materiales con geometría tubular, engloba dos tipos característicos: coaxial (ej.: los nanotubos de multipared, constituidos por cilindros concéntricos) y radial (ej.: las fibras de carbono de alto y de ultraalto módulo, cuya textura óptica, heredada de las breas anisótropas precursoras, muestra capas de material carbonoso con distribución radial a lo largo de la sección transversal del cilindro). Por otra parte, en el caso de la geometría esférica aparece la denominada orientación puntual, cuyos dos tipos más característicos son el concéntrico (propio, por ej., de los negros de carbono o de las nano-cebollas, unos y otros constituidos por sucesivas esferas concéntricas de material carbonoso) y el radial, (que aparece, por ej., en las microsferas de mesofase por razones análogas a lo ya expuesto para otros derivados de las breas anisótropas).

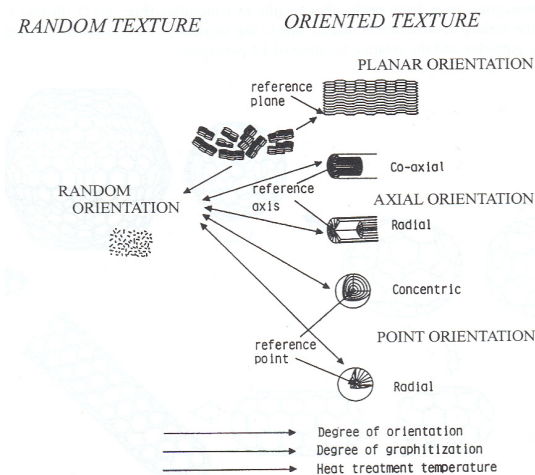


Fig. 15. Tipos de orientación de los constituyentes básicos de los materiales de carbono. Adaptado de la Ref. [23].

### 5. Conclusiones

Las estructuras básicas de diamante y grafito hexagonal están complementadas con otras (carbino) que, a pesar de ser poco frecuentes e incluso discutidas en cuanto a su existencia real, ayudan a explicar las tendencias estructurales en el conjunto de sólidos carbonosos en función del tipo de enlace químico presente.

Las formas del carbono con hibridación  $sp^2$  mayoritaria se pueden clasificar de modo sencillo en grafitizables y no grafitizables, aunque el criterio de diferenciación establecido es excesivamente empírico y existen importantes excepciones a esta regla (caso de los materiales derivados de las poliimididas).

Los criterios de tipo estructural proporcionados por técnicas tales como la difracción de rayos X, la espectroscopia Raman y diferentes tipos de microscopías, permiten establecer una clasificación racional del amplio conjunto de los materiales de carbono. Los grados de grafitización y de orientación de los constituyentes básicos permiten justificar algunas propiedades de materiales de carbono muy diferentes.

### Apéndice 1: Glosario español-inglés-francés de algunos términos utilizados en este trabajo

Español	English	Français
Alquitrán	Tar	Goudron
Brea	Pitch	Brai
Carbino	Carbyne	Carbyne
Carbón activado, Carbón activo	Activated carbon, Active carbon	Charbon actif

Español	English	Français
Carbón mineral	Coal	Charbon
Carbón vegetal	Wood charcoal	Charbon de bois
Carbonización	Carbonization	Carbonisation
Carbonizado	Char	Carbonisat
Carbono aciniforme	Aciniform carbon	Carbone aciniforme
Carbono pirolítico	Pyrolytic carbon	Carbone pyrolytique, <i>Pyrocarbone</i>
Carbono turbostrático	Turbostratic carbon	Carbone turbostratique
Carbono tipo vidrio, <i>carbono vítreo</i>	Glassy carbon	Carbone type vitreux
Dominio molecular local	Local molecular ordering	Domaine d'orientation moléculaire
Coque	Coke	Coke
Diamante	Diamond	Diamant
Fibra de carbono	Carbon fiber/fibre	Fibre de carbone
Fullereno	Fullerene	Fullerène
Grafeno	Graphene	Graphène
Grafito hexagonal/romboédrico	Hexagonal/rhombohedral graphite	Graphite hexagonal/rhomboédrique

Español	English	Français
Grafito pirolítico altamente orientado	Highly oriented pyrolytic graphite	Graphite pyrolytique hautement orienté
Grafitización	Graphitization	Graphitisation, Graphitation
Hollín	Soot	Suie
Lonsdaleíta	Lonsdaleite	Lonsdaleite
Mesofase carbonosa	Carbonaceous mesophase	Mésophase carbonée
Nanotubo de carbono	Carbon nanotube	Nanotube de carbone
Negro de carbono	Carbon black	Noir de carbone
Schwarzita	Schwarzite	Schwarzite
Unidad estructural básica	Basic structural unit	Unité structurale de base

**Observación.** Los nombres indicados en cursiva han sido desaconsejados por las normas de terminología, pero se incluyen en esta lista debido a su amplio uso