

## Resumen

Ante el reciente descubrimiento del grafeno, un nuevo material con propiedades de gran interés tecnológico, la industria busca optimizar sus mecanismos de producción con el objetivo de abordar un mercado para el cual se prevé un gran crecimiento. La síntesis de grafeno puede llevarse a cabo mediante diversos procedimientos, si bien para cada uno de ellos se pueden advertir diferencias respecto la calidad del producto final. Entre tales procesos, se distinguen dos grupos: aquellos que parten de átomos de carbono para sintetizar grafeno (métodos *bottom-up*), o aquellos que parten de estructuras más complejas (métodos *top-down*).

Este proyecto, a partir de una investigación bibliográfica del tema, propone una planta piloto para la producción de grafeno, justificando su viabilidad a partir de determinaciones técnicas, económicas y medioambientales. Entre ellas, se presenta un método de producción basado en la deposición química de vapor y enfocado en gran medida a aplicaciones electrónicas y fotónicas; también se detalla una propuesta de los equipos y necesidades que se requieren para ello.

El estudio justifica además la viabilidad del proyecto gracias a una previsión de inversión recuperable en un plazo de tiempo acotado; el análisis de los gastos e ingresos anuales, así como de la rentabilidad para un horizonte de evaluación determinado, también proporcionan argumentos a favor de la realización de la planta piloto. Se debe añadir que, para tratar con la incertidumbre del futuro, se han considerado una serie de hipótesis.

Por otra parte, se ha cuantificado el hipotético impacto medioambiental de la planta piloto, así como se han buscado y encontrado soluciones adecuadas para cumplir, en todo momento, con la normativa vigente.



# Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>3</b>
<b>1. PREFACIO</b>	<b>7</b>
1.1. Origen del proyecto .....	7
1.2. Motivación .....	7
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>9</b>
2.1. Objetivos del proyecto .....	9
2.2. Metodología .....	9
2.3. Alcance del proyecto .....	9
<b>3. INTRODUCCIÓN AL GRAFENO</b>	<b>11</b>
3.1. Descripción .....	11
3.1.1. Carbono .....	12
3.1.2. Variedades alotrópicas del carbono .....	13
3.2. Historia .....	14
3.3. Propiedades .....	15
3.3.1. Propiedades estructurales .....	15
3.3.2. Propiedades mecánicas .....	17
3.3.3. Propiedades electrónicas .....	18
3.3.4. Propiedades ópticas .....	21
3.3.5. Propiedades térmicas .....	22
3.3.6. Otras propiedades de interés .....	23
3.4. Aplicaciones .....	24
3.4.1. Aplicaciones electrónicas .....	24
3.4.2. Aplicaciones fotónicas .....	25
3.4.3. Materiales compuestos y recubrimientos .....	26
3.4.4. Generación y almacenamiento de energía .....	27
3.4.5. Sensores y metrología .....	27
3.4.6. Aplicaciones biomédicas .....	28
3.5. Procesos de producción .....	28
3.5.1. Exfoliación mecánica .....	28
3.5.2. Exfoliación química .....	30
3.5.3. Reducción de óxido de grafeno .....	32
3.5.4. Deposición química de vapor .....	34
3.5.5. Crecimiento epitaxial sobre SiC .....	36

3.6. Estudio de mercado.....	38
3.6.1. Análisis del entorno .....	38
3.6.2. Análisis del consumidor .....	40
3.6.3. Análisis de la competencia.....	43
<b>4. PROPUESTA DE PLANTA DE PRODUCCIÓN _____</b>	<b>48</b>
4.1. Comparativa de procesos .....	48
4.1.1. Criterios de comparación .....	48
4.1.2. Análisis multicriterio.....	50
4.1.3. Elección .....	52
4.2. Normativa aplicable .....	53
4.2.1. Normativa europea.....	53
4.2.2. Normativa estatal .....	54
4.3. Descripción técnica de la planta .....	56
4.3.1. Descripción del proceso.....	56
4.3.2. Capacidad de producción .....	61
4.3.3. Diagrama de flujo .....	62
4.3.4. Maquinaria.....	63
4.3.5. Ubicación.....	71
4.3.6. Distribución interna.....	71
<b>5. ANÁLISIS ECONÓMICO _____</b>	<b>75</b>
5.1. Coste del estudio.....	75
5.2. Presupuesto de inversión.....	76
5.3. Presupuesto de explotación anual.....	78
5.4. Estudio de rentabilidad .....	80
5.4.1. Valor actual neto (VAN).....	80
5.4.2. Tasa interna de rentabilidad (TIR) .....	82
5.4.3. Plazo de recuperación de la inversión .....	83
<b>6. ANÁLISIS MEDIOAMBIENTAL _____</b>	<b>84</b>
6.1. Emisiones atmosféricas .....	85
6.2. Emisiones al agua .....	86
6.3. Residuos no peligrosos.....	87
6.4. Otras consideraciones.....	88
<b>CONCLUSIONES _____</b>	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA _____</b>	<b>91</b>
Referencias bibliográficas.....	91
Bibliografía complementaria .....	93





# 1. Prefacio

## 1.1. Origen del proyecto

El grafeno es un nuevo material con propiedades físicas y químicas excepcionales, las cuales prometen un gran impacto en diversas áreas tecnológicas. Mientras se estudian sus posibles aplicaciones, tanto el sector de la investigación como el de la industria han mostrado especial interés por el grafeno. Este proyecto pretende, por tanto, adelantarse a las necesidades de un mercado global en desarrollo.

Actualmente se presentan dos grandes retos: el análisis de las propiedades de materiales compuestos que contengan grafeno, y la concepción de un método para sintetizar grafeno de alta calidad a gran escala, con costes moderados.

## 1.2. Motivación

Este estudio de viabilidad surge de la voluntad de vincular dos aspectos fundamentales de la ingeniería industrial: la innovación y el emprendimiento. Un interés personal por las nuevas tecnologías (en especial aquellas que pueden tener un impacto significativo sobre nuestro modo de vida), así como un espíritu emprendedor, han propiciado su realización.

Por otra parte, en la elección del tema influyeron diversas ramas de la ingeniería, como son la tecnología de materiales, la electrónica y la gestión de proyectos. Ciertas asignaturas cursadas en la escuela de ingeniería despertaron la curiosidad del autor por estos campos, e incluso han enfocado notablemente su incipiente carrera profesional.





## **2. Introducción**

### **2.1. Objetivos del proyecto**

El objetivo principal de este proyecto es el estudio de viabilidad de una planta piloto de producción de grafeno, a partir de criterios técnicos, económicos y medioambientales. Por ello, en primer lugar se busca situar al lector mediante una presentación del grafeno y sus características, para luego comparar las distintas estrategias a seguir. Finalmente se definirán el proceso de producción, la instalación, el impacto económico y el impacto medioambiental del plan de negocio.

Por otra parte, se consideran objetivos secundarios del proyecto la adquisición de conocimientos sobre la tecnología asociada al grafeno, así como conocimientos sobre la realización de estudios de mercado y gestión de proyectos.

### **2.2. Metodología**

Para lograr los objetivos propuestos ha sido necesaria una investigación bibliográfica sobre el grafeno, en particular sobre sus aplicaciones, sus procesos de producción y su mercado (es decir, los consumidores y la competencia), por lo que se ha recurrido a diversos artículos científicos y libros de texto. También se ha utilizado información sobre distintas empresas del sector.

A continuación se utilizaron conocimientos y métodos adquiridos durante los estudios universitarios para comparar las posibles alternativas y tomar una decisión según criterios definidos. Es decir, se ha valorado de forma cuantitativa y cualitativa la estrategia concebida.

Finalmente, se concluye de forma razonada sobre la viabilidad de la propuesta presentada.

### **2.3. Alcance del proyecto**

Este estudio pretende abarcar las generalidades del grafeno y de la tecnología asociada, además de un análisis mercantil del sector. Sin embargo, debido al rápido avance de la investigación en este campo, no se pretende abarcar la totalidad de propiedades, aplicaciones y procesos de producción, sino que se explican los más significativos.

El proyecto se trata pues de un estudio preliminar sobre una planta piloto para la producción de grafeno.

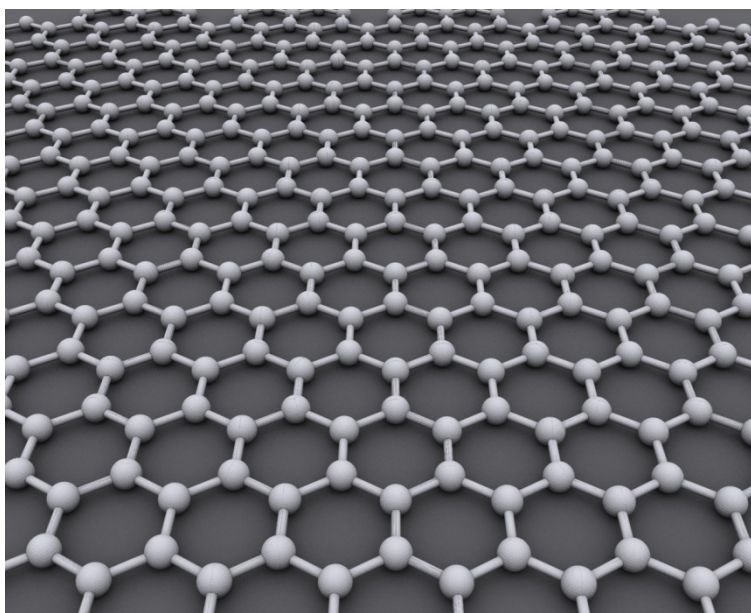


## 3. Introducción al grafeno

### 3.1. Descripción

El grafeno es una de las formas cristalinas del carbono puro, un elemento químico que presenta alotropía (la propiedad de manifestar distintas estructuras químicas, llamadas alótropos, para un mismo estado físico). En este material, los átomos de carbono forman una lámina de grosor monoatómico, y siguen una distribución hexagonal regular. Otros de los múltiples alótropos del carbono son el diamante, el grafito y los fullerenos.

Según la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), el grafeno se define como una lámina única de carbono con estructura grafitica, y de naturaleza análoga a un hidrocarburo aromático policíclico (compuesto orgánico formado por anillos aromáticos unidos, sin presencia de heteroátomos – átomos distintos a los del hidrógeno y carbono). Además, recomienda utilizar el término grafeno únicamente cuando se discuta sobre reacciones, relaciones estructurales u otras propiedades de láminas monoatómicas.<sup>[1,2]</sup>



*Figura 3.1: Representación del grafeno. (Fuente: Wikipedia.)*

Para entender la singular estructura del grafeno es imprescindible el concepto de hibridación de sus átomos: los distintos orbitales (según la química cuántica, un orbital es una función de onda espacial e independiente del tiempo que establece una región del espacio disponible para un electrón) de un mismo átomo se combinan para formar nuevos orbitales

híbridos. En el caso del grafeno, los orbitales de los átomos de carbono se combinan para formar tres orbitales  $sp^2$  y un orbital  $p$ . Los tres orbitales  $sp^2$  formarán enlaces covalentes simples con tres átomos de carbono adyacentes (por superposición de orbitales), y al encontrarse distribuidos en un mismo plano formando ángulos de  $120^\circ$ , explican la geometría hexagonal del grafeno. Por otra parte, el orbital  $p$  restante no formará enlace y se distribuirá por encima y por debajo del plano del grafeno.

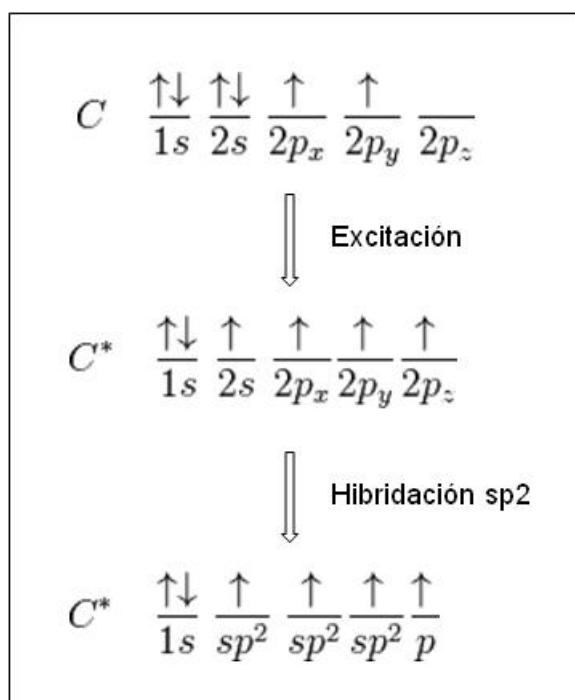


Figura 3.2: Configuraciones electrónicas del carbono durante el proceso de hibridación  $sp^2$ .

### 3.1.1. Carbono

El carbono es el cuarto elemento químico más abundante del universo, después del hidrógeno, el helio y el oxígeno. Se trata del elemento fundamental de la química orgánica, y de la vida tal y como se conoce en la actualidad: está presente en todos los seres vivos del planeta.

Cobra importancia en este proyecto por ser el componente principal del grafeno. Teniendo en cuenta su abundancia en la naturaleza (constituye un 0,18% de la corteza terrestre), los precursores del grafeno y de otros compuestos basados en carbono se presentan, a priori, fáciles de obtener. Desde un punto de vista económico, esto se traduciría en unos costes de materia prima moderados.

### 3.1.2. Variedades alotrópicas del carbono

Además del grafeno, el carbono es capaz de presentar varias formas alotrópicas gracias a su valencia, y cada una muestra unas propiedades diferentes. En la actualidad se han descubierto nuevas formas de carbono; las más significativas se mencionan a continuación.

- **Carbono amorfo:** Se trata del carbono que no exhibe una estructura cristalina. Puede estar compuesto de pequeños cristales irregulares de estructura de tipo grafito o diamante, pero a escala macroscópica no muestra una estructura regular.
- **Grafito:** Bajo condiciones estándar, es la forma alotrópica más estable del carbono. Presenta una estructura cristalina hexagonal y sus propiedades son altamente anisotrópicas (varían según la dirección en que son examinadas).
- **Diamante:** Es la forma de carbono más estable después del grafito, y se da naturalmente bajo condiciones de presión y temperatura extremas. Su estructura cristalina es una variación de la estructura cúbica centrada en las caras, llamada red de diamante. Es conocido por sus propiedades mecánicas, por las que es utilizado en herramientas de corte y pulido. Otra parte importante del mercado del diamante es su comercialización como gema.
- **Fullereno:** Consiste en cualquier molécula basada totalmente en carbono, y puede tener distintas formas huecas, como esfera, elipsoide o tubo. Muestran una estructura cristalina similar a la del grafito. Han sido ampliamente estudiados por sus propiedades y aplicaciones nanotecnológicas.
- **Nanotubos de carbono:** Presenta una nanoestructura cilíndrica, y unas propiedades relevantes en aplicaciones electrónicas y ópticas, entre otras. Se consideran parte de la misma familia estructural que los fullerenos.
- **Lonsdaleíta:** También recibe el nombre de diamante hexagonal, en referencia a su estructura cristalina. Se ha encontrado en meteoritos; las condiciones extremas del impacto transforman el grafito en diamante, pero reteniendo la red hexagonal del primero.
- **Carbino:** El carbono acetilénico lineal, o carbino, consiste en una cadena lineal de átomos de carbono, en la que se alternan enlaces simples y triples. Es uno de los últimos alótropos del carbono que se han descubierto, y despierta el interés de la nanotecnología por sus singulares propiedades. Sus características mecánicas podrían incluso superar las del grafeno.

## 3.2. Historia

A continuación se presenta una cronología de eventos que contribuyeron a la preparación, aislamiento y caracterización del grafeno:

**1840:** El científico alemán Schafhaeuti reporta la intercalación (inclusión de una molécula entre dos láminas de carbono) y exfoliación del grafito al utilizar ácido sulfúrico y nítrico.

**1859:** El químico inglés Benjamin Collins Brodie descubre la estructura marcadamente laminar del óxido de grafito, obtenido a partir de grafito puro tratado con clorato potásico ( $\text{KClO}_3$ ) y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). (El óxido de grafito es un compuesto que mantiene la estructura del grafito, pero con un espaciado entre las láminas mucho mayor e irregular.)

**1898:** Se propone (Staudenmaier) un método alternativo para la preparación de óxido de grafito, utilizando mayores cantidades de agente oxidante y ácido sulfúrico. Esta modificación permitía llevar a cabo un proceso continuo sin necesidad de añadir ácido nítrico durante la reacción.

**1918:** Después de haberse resuelto la estructura del grafito en 1916 gracias a estudios de cristalografía, V. Kohlschütter y P. Haenni describen la estructura del papel de óxido de grafito.

**1947:** El físico canadiense Phillip Russell Wallace analiza teóricamente el grafeno en un estudio sobre las propiedades electrónicas del grafito.

**1948:** G. Ruess and F. Vogt publican las primeras imágenes, obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (técnica en la que se proyecta un haz de electrones a una muestra ultrafina; los electrones que atraviesan esta muestra permiten reconstruir su imagen y además, ampliarla), de capas extremadamente finas de grafito.

**1962:** Boehm, Clauss, Fischer y Hofmann intentan aislar grafeno a partir de compuestos intercalados. Al reducir químicamente el óxido grafitico en un medio alcalino con hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) o sales de hierro (II), consiguieron carbono laminar extremadamente fino (es decir, de muy pocas capas) con poca presencia de hidrógeno y oxígeno. Para determinar el número de láminas presentes en cada muestra se recurrió a la microscopía electrónica, y a pesar del relativamente alto grado de error experimental, se concluyó que las muestras más finas consistían de capas monoatómicas de carbono.

**1975:** Van Bommel et al. describen la sublimación epitaxial del silicio a partir de cristales de carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ). En condiciones de vacío y a altas temperaturas, observan la formación de láminas monoatómicas de carbono consistentes con la estructura de grafeno

(tal y como se determinó mediante difracción de electrones de baja energía y espectroscopia electrónica Auger).

**1987:** Se menciona por primera vez el nombre “grafeno” (S. Mouras y colegas). El término se adoptará oficialmente en 1994.

**1997:** La IUPAC formaliza la definición de grafeno.

**2002:** Se archiva una de las primeras patentes relacionadas con la producción de grafeno se lleva a cabo (*Nano-scaled Graphene Plates*, US Pat. 7071258, octubre 2002), a manos de la empresa Nanotek Instruments (Ohio, E.E.U.U.).

**2004:** Andre Geim y Kostya Novoselov, de la Universidad de Manchester, desarrollan un método muy simple para la obtención de grafeno a partir de grafito. Utilizando cinta adhesiva se extrajo una muestra delgada de grafito a partir de una mayor. Este proceso se repitió varias veces para obtener finalmente una capa monoatómica, que luego se aisló eléctricamente con una capa delgada de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) sobre una oblea de silicio. La relevancia de este suceso radica en haber aislado grafeno a temperatura ambiente, ya que en el pasado este material era considerado termodinámicamente inestable.

**2005:** Investigadores de las universidades de Manchester y Columbia observan el efecto Hall cuántico en el grafeno, y demuestran que los electrones que se trasladan sobre el grafeno actúan como fermiones de Dirac sin masa. Este descubrimiento proporcionó evidencia directa del fenómeno, que se había predicho teóricamente hacía más de 50 años.

**2010:** Andre Geim y Kostya Novoselov reciben el Premio Nobel de Física por sus “novedosos experimentos sobre el material bidimensional grafeno” (Real Academia de las Ciencias de Suecia, 2010).

### 3.3. Propiedades

#### 3.3.1. Propiedades estructurales

- Estructura bidimensional (es decir, de grosor monoatómico) formada por una red hexagonal regular de átomos de carbono enlazados.
- En el grafeno la longitud de los enlaces carbono-carbono es de 0,142 nm aproximadamente. Las láminas de grafeno se pueden apilar para formar grafito, cuya distancia interplanar es de 0,335 nm.

- El grafeno puede reparar de forma espontánea huecos presentes en su lámina al ser expuesto a moléculas que contienen carbono. Esto también ocurre al ser bombardeado con átomos de carbono, caso para el cual se recupera perfectamente la estructura hexagonal. <sup>[3]</sup>
- A través de microscopía electrónica de transmisión se ha observado que el grafeno suspendido presenta ondulaciones, evidencia que cuestiona la estabilidad de membranas bidimensionales. Se ha comprobado experimentalmente que estas ondulaciones están relacionadas con fluctuaciones térmicas, pero hasta el momento no existe una explicación teórica del fenómeno. <sup>[4,5]</sup> (Figura 3.3.)
- Se pueden utilizar láminas de grafeno para formar otras estructuras de carbono más complejas, como grafito, nanotubos de carbono y buckminsterfullerenos. (Figura 3.4.)

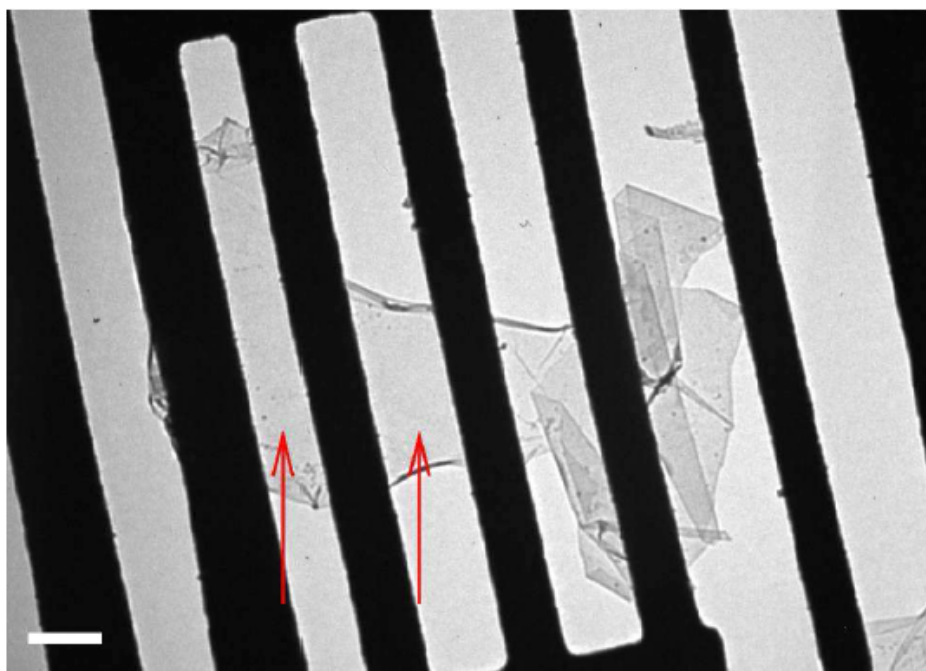


Figura 3.3: Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una membrana de grafeno suspendida sobre una rejilla metálica. Barra de escala: 500 nm. <sup>[5]</sup>



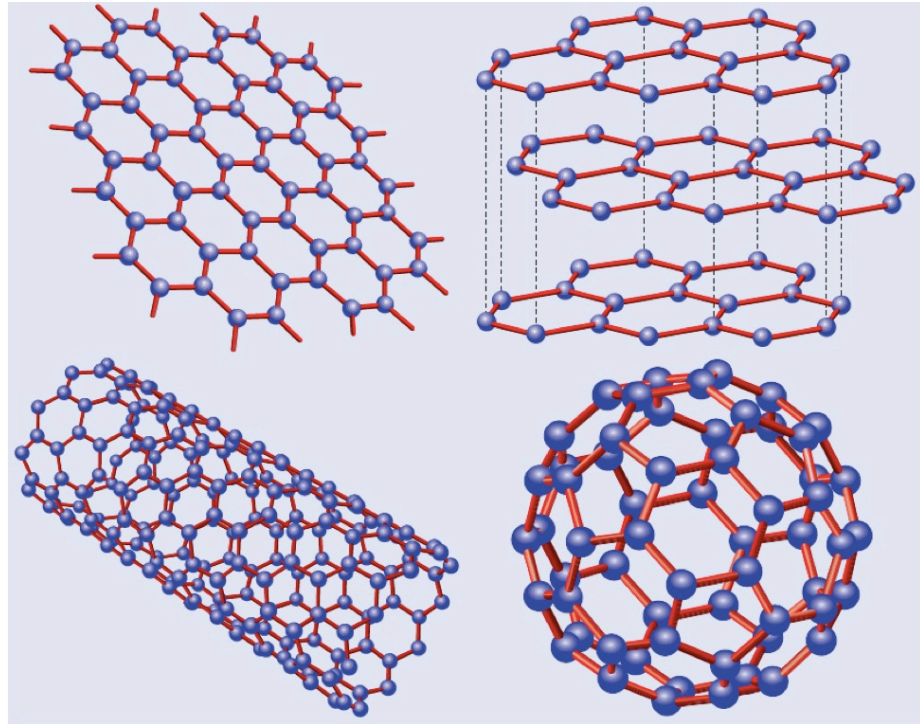


Figura 3.4: El grafeno y sus descendientes. De izquierda a derecha, de arriba abajo: grafeno, grafito, nanotubo de carbono, buckminsterfullereno. (Fuente: Wikipedia.)

- Además, gracias a la química computacional, y a métodos *ab initio* de química cuántica (aquellos que se basan únicamente en principios teóricos, excluyendo cualquier dato experimental) en particular, se ha determinado que el grafeno es termodinámicamente inestable en comparación a otras estructuras de carbono. Por debajo de los 6000 átomos de carbono, aproximadamente, es la estructura menos estable, y sólo a partir de 24000 es la más estable. <sup>[6]</sup> Además, las láminas planas de grafeno tienden a enrollarse, ya que con esto pasarían a un estado menos energético. <sup>[7]</sup>

### 3.3.2. Propiedades mecánicas

- En la estructura cristalina del grafeno, el interior de una celda hexagonal (de área  $0,052 \text{ nm}^2$ ) contiene en total dos átomos de carbono, si consideramos que cada vértice aporta un tercio de átomo. A partir de estos valores podemos calcular la densidad del grafeno, ya que se considera un material bidimensional, obteniéndose  $0,77 \text{ mg/m}^2$ . Se trata, por tanto, de un material muy ligero.

- Las magnitudes que dan cuenta de las propiedades mecánicas del grafeno han sido medidas gracias a microscopios de fuerza atómica. Este instrumento, basado en la ley de Hooke, rastrea la superficie de la muestra con una sonda de tipo voladizo (es decir, empotrada en un extremo) y de punta afilada (piramidal o cónica). Al mismo tiempo la reflexión de un láser sobre su superficie es captada por un detector de fotodiodos, de tal modo que se registra la variación de posición de la sonda. Esto permite finalmente reconstruir la superficie de la muestra con gran precisión y medir sus características mecánicas. Un estudio en 2008 obtuvo un módulo de Young ( $E$ ) de 1 TPa y una tensión de rotura de 125 GPa, <sup>[8]</sup> por lo que el grafeno es considerado uno de los materiales conocidos más resistentes y rígidos.
- Presenta una gran dureza.
- Por su condición de capa monoatómica, así como por la naturaleza de los enlaces covalentes, que pueden alargarse y dejar de permanecer sobre el mismo plano, el grafeno es muy flexible. Además, puede estirarse hasta un máximo de 20% de su tamaño. <sup>[9]</sup>
- Sin embargo, se debe añadir que sus propiedades mecánicas son muy dependientes del substrato y de los defectos en la estructura, como impurezas.

### 3.3.3. Propiedades electrónicas

- A pesar de ser una forma alotrópica del carbono (un elemento no metálico, y por tanto mal conductor de la electricidad), el grafeno se comporta como un semiconductor de banda prohibida (en inglés, *band gap*) nula: sus electrones pueden pasar de la banda de valencia a la banda de conducción fácilmente, por lo que su conductividad eléctrica es muy elevada.
- Experimentalmente se ha comprobado que el transporte de electrones en el grafeno está regido por la ecuación relativista de Dirac: los portadores de carga se comportan como partículas relativistas con masa de reposo nula (llamadas fermiones de Dirac), y presentan una velocidad de la luz efectiva de  $10^6$  m/s. Se cree que este descubrimiento permitirá experimentar con fenómenos relativistas a velocidades mucho menores a la de la luz en vacío. <sup>[10]</sup>
- Un estudio muestra que la conductividad del grafeno tiene un valor mínimo de  $4e^2/h$  (siendo  $e$  la carga del electrón, y  $h$  la constante de Planck), e incrementa de forma lineal con la tensión de puerta para ambas polaridades. También se observan las altas concentraciones de electrones y huecos (tan altas como  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>). De la dependencia lineal entre conductividad y tensión de puerta se dedujo que la movilidad de electrones y huecos, con valores registrados de hasta  $15000\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , puede considerarse independiente de la temperatura de 10 a 100 K. Además, se

creo que estos valores podrían verse aumentados si se eliminan las impurezas del grafeno. <sup>[10]</sup> (Figura 3.5.)

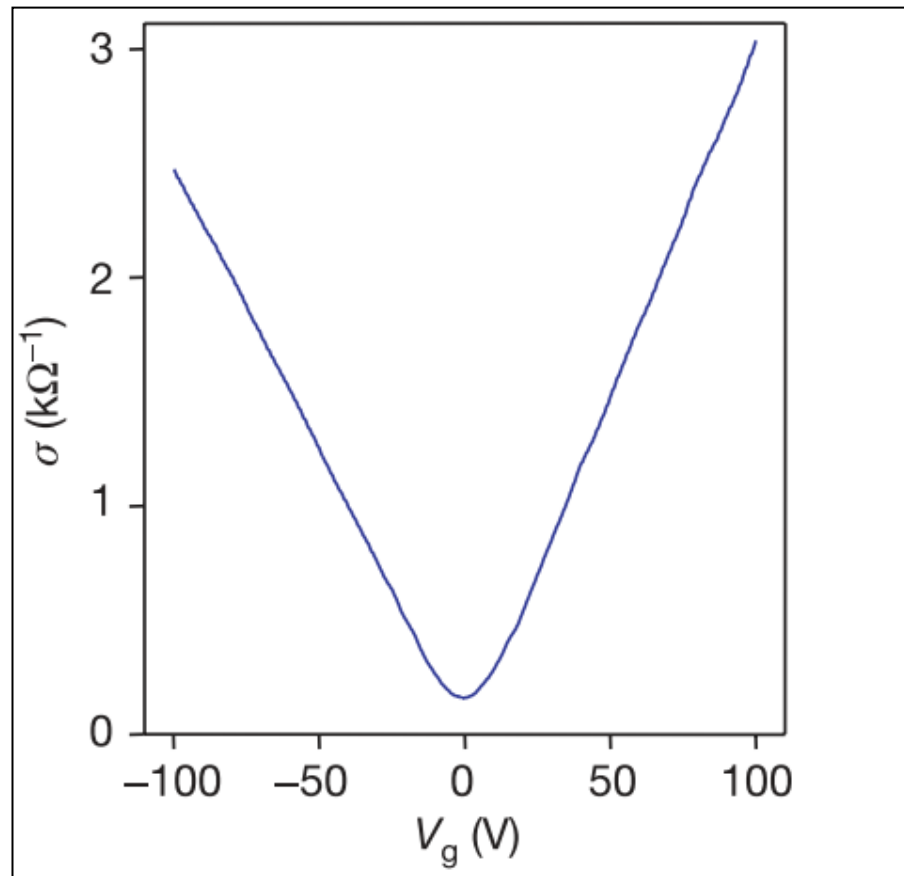


Figura 3.5: Comportamiento del efecto campo en el grafeno a 10 K. Se representa la conductividad según la tensión de puerta aplicada. <sup>[10]</sup>

- El efecto Hall cuántico establece que en un material por el que circule corriente, y bajo un campo magnético perpendicular al movimiento de portadores de carga, se producirá una separación de éstos, provocando un campo eléctrico interior. Es observado en sistemas bidimensionales sometidos a bajas temperaturas y fuertes campos magnéticos, en los que la conductividad toma valores cuantizados según múltiplos enteros. El grafeno muestra un efecto Hall cuántico anómalo: la conductividad de Hall presenta una cuantización de  $\frac{1}{2}$  entero, así como un factor adicional de 4. Por otra parte, el grafeno bicapa también muestra un efecto Hall cuántico anómalo, pero únicamente se observa una de las anomalías. <sup>[10]</sup> (Figura 3.6.)

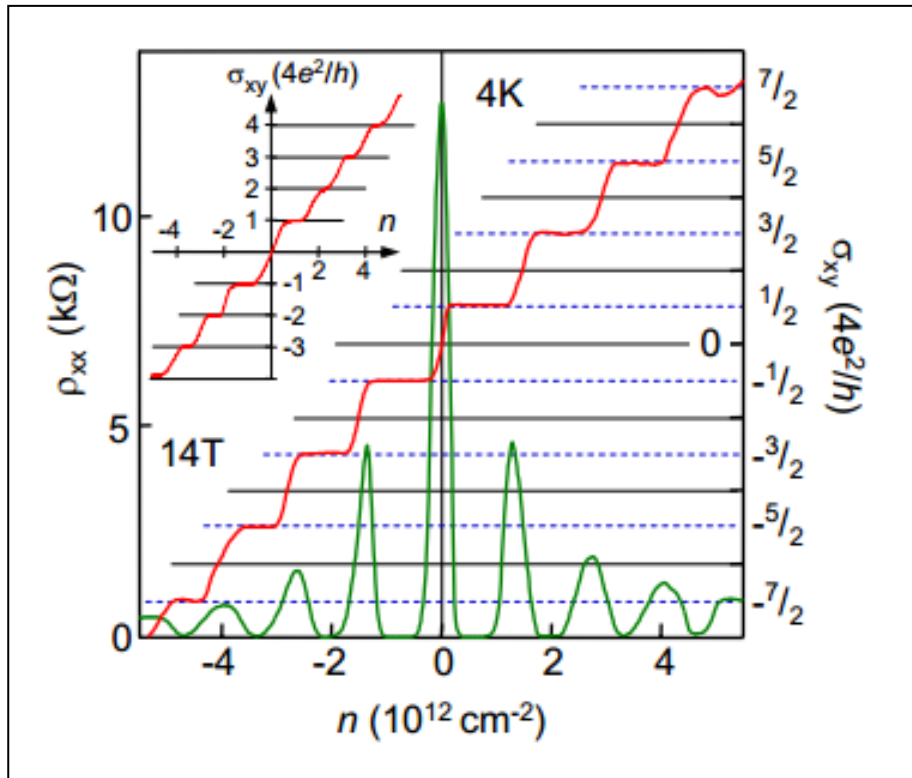


Figura 3.6: Se representa la conductividad (en rojo) y resistividad (en verde) del grafeno en función de la concentración de portadores de carga, para un campo magnético de 14 T y una temperatura de 4 K. En pequeño se representa el efecto Hall cuántico para una bicapa de grafeno. <sup>[10]</sup>

- Se produce, debido al comportamiento de los electrones en el grafeno como fermiones de Dirac, el efecto túnel de Klein (también llamada paradoja de Klein). Es una consecuencia contra intuitiva de la electrodinámica cuántica que tiene lugar al aplicar la ecuación de Dirac a la dispersión de electrones a través de una barrera de potencial. Para partículas no relativistas, se observa el efecto túnel (una determinada partícula atraviesa una barrera de potencial mayor que su propia energía cinética; la probabilidad de transmisión decaerá exponencialmente con la anchura y la altura de la barrera). No obstante, el físico sueco Oskar Klein comprobó en 1929 que para partículas relativistas, su paso a través de una barrera de potencial no estaba impedido (es decir, la transmisión de la partícula a través de ella ocurría siempre). Esta propiedad cobra relevancia para regímenes de poca concentración de portadores de carga, en los que el desorden actúa como una barrera de potencial y un sistema puede llegar a subdividirse en varias uniones p-n aleatorias. El efecto

túnel de Klein también permite entender la conductividad mínima observada en el grafeno. <sup>[11,12]</sup>

### 3.3.4. Propiedades ópticas

- A pesar de tener un grosor monoatómico, el grafeno puede observarse sin recurrir a técnicas de microscopía. En cualquier caso, uno de los motivos para depositarlo en obleas de silicio/dióxido de silicio, en algunos casos, es aumentar su visibilidad.
- El grafeno presenta efecto Kerr no lineal (variación del índice de refracción cuando el material está sujeto a un campo eléctrico exterior).
- Debido a sus singulares características electrónicas, el grafeno absorbe un alto porcentaje de la luz visible (longitudes de onda comprendidas entre 390 y 700 nm). Se ha comprobado experimentalmente que la absorción de luz visible de una lámina de grafeno es de 2,3% aproximadamente, un valor muy cercano al predicho teóricamente para el grafeno, así como para los fermiones de Dirac. <sup>[13,14]</sup> (Figura 3.7.)

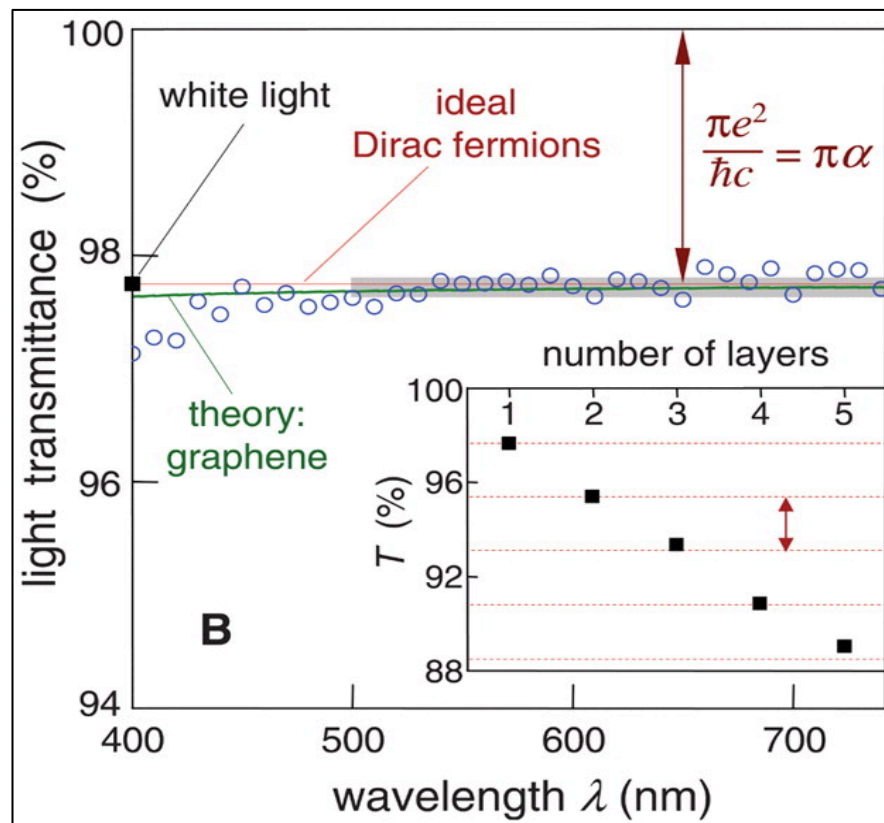


Figura 3.7: Transmitancia óptica del grafeno para las longitudes de onda del espectro visible (comparación entre valores experimentales y teóricos). Transmitancia óptica para muestras de distinto número de láminas de grafeno. <sup>[14]</sup>

### 3.3.5. Propiedades térmicas

- No se ha medido directamente el calor específico del grafeno. Se espera que a partir de 100 K, el calor específico del grafeno sea idéntico al del grafito, mientras que para bajas temperaturas el del grafeno sea superior por la contribución de fonones (modos vibratorios de la estructura cristalina) de baja frecuencia. Para temperaturas elevadas el calor específico es casi constante, aproximándose a  $25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (límite de Dulong-Petit).<sup>[15]</sup> (Figura 3.8.)

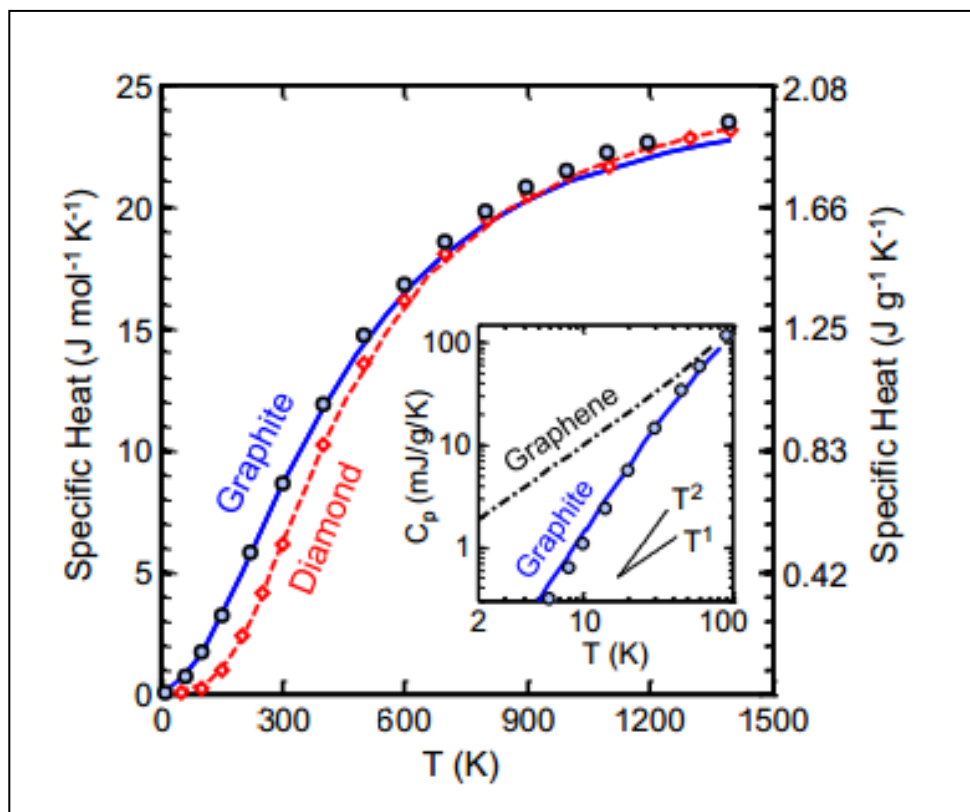


Figura 3.8: Calores específicos del grafeno, grafito y diamante. Las líneas representan cálculos numéricos, y los puntos, datos experimentales.<sup>[15]</sup>

- La conductividad térmica interplanar (es decir, para procesos de transferencia de calor dentro del plano bidimensional) del grafeno está entre las más elevadas para materiales conocidos. Se ha reportado un valor entre  $(4,84 \pm 0,44) \cdot 10^3$  y  $(5,30 \pm 0,48) \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente, notablemente superior al de otras estructuras de carbono. Además, se ha comprobado que la concentración isotópica tiene un gran impacto sobre la conductividad térmica.<sup>[16]</sup> (Figura 3.9.)

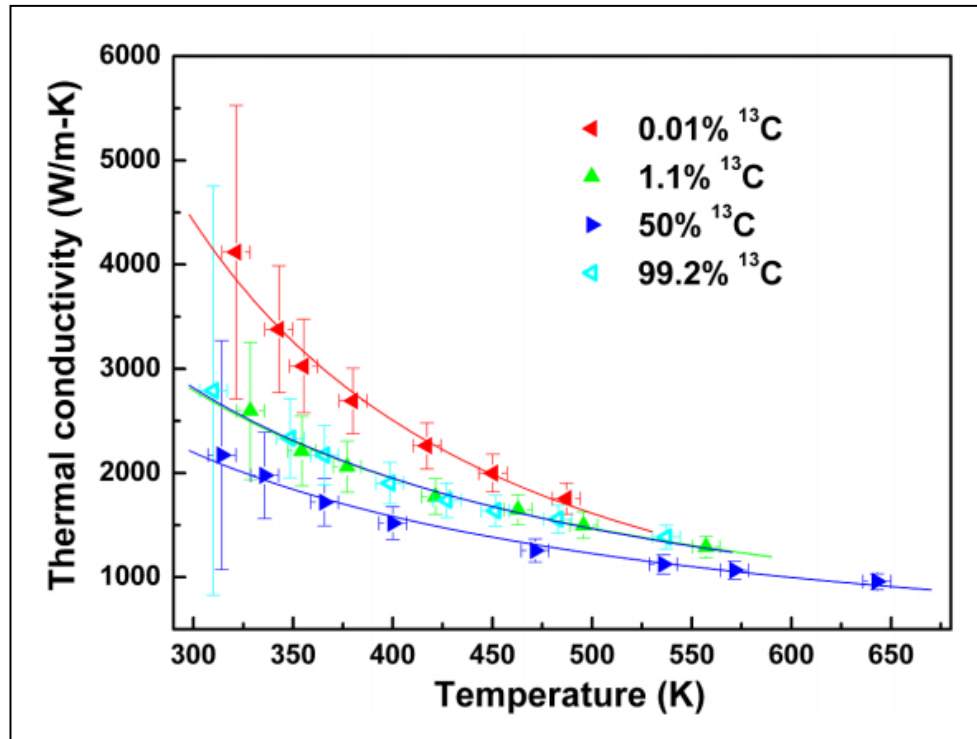


Figura 3.9: Conductividad térmica de láminas de grafeno de distinta concentración isotópica, en función de la temperatura. <sup>[16]</sup>

- Para procesos de transferencia de calor perpendiculares al plano, la conductividad térmica está limitada por las débiles interacciones interplanares de Van der Waals. Se ha medido un valor aproximado de  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . <sup>[15]</sup>
- En cualquier caso, tanto la presencia de un sustrato como de defectos en la estructura del grafeno condicionan significativamente sus propiedades térmicas.

### 3.3.6. Otras propiedades de interés

- Las membranas de grafeno son impermeables a líquidos, vapores y gases, incluyendo el helio (el átomo de menor radio, 32 pm). Sin embargo, se ha observado que el paso de agua a través de ellas no está impedido. <sup>[17]</sup>
- Es la estructura de carbono más reactiva químicamente, debido a la exposición de todos sus átomos por ambos lados del plano bidimensional.
- En la actualidad se invierten grandes esfuerzos en estudiar materiales compuestos que contienen grafeno, pues adquieren propiedades notables y diferentes a las del grafeno puro.

## 3.4. Aplicaciones

### 3.4.1. Aplicaciones electrónicas

Actualmente se cree que el grafeno no se utilizará en circuitos de lógica integrada de alto rendimiento hasta la próxima década, por la ausencia de banda prohibida. Sin embargo, se están desarrollando otras aplicaciones a partir del grafeno disponible hoy en día:

- Pantallas táctiles: Necesitan un recubrimiento exterior de baja resistencia eléctrica y de transmitancia óptica elevada (normalmente superior al 90%). El grafeno cumple con estos requisitos, y además muestra una mejor resistencia mecánica que el ITO (*tin-doped indium oxide*), el conductor transparente usado en la mayoría de pantallas táctiles de la actualidad. De forma global las características del ITO son marginalmente mejores para este tipo de aplicaciones, pero gracias al progresivo incremento de sus costes de producción, así como a la rápida mejora de los procesos de producción de grafeno de alta calidad, se prevé que éste último obtenga una fracción importante de este mercado. Otras ventajas del grafeno son su durabilidad química y su flexibilidad mecánica.
- Papel electrónico (*e-paper*): Requiere un radio de flexión de entre 5 y 10 mm, fácilmente asumible por el grafeno. Por otra parte, también es beneficiosa su absorción uniforme para el espectro visible. Los problemas actuales para el desarrollo de esta aplicación a partir del grafeno residen en la resistencia de contacto con el circuito controlador, y en los costes de producción de material de alta calidad.
- Diodos orgánicos de emisión de luz (*OLED*) plegables: Estos diodos utilizan una capa electroluminiscente compuesta de elementos orgánicos. Su rendimiento está condicionado por la resistencia eléctrica y la rugosidad de la superficie. El grafeno podría resultar una solución interesante ya que puede modificarse fácilmente su función de trabajo. También es un material atómicamente plano, por lo que se evitarían pérdidas de eficiencia por rugosidad.
- Transistores de alta frecuencia: El uso de grafeno en transistores de alta frecuencia se ha analizado en numerosos estudios. Se ha llegado a la conclusión de que el grafeno no tendrá impacto en este mercado durante la próxima década, pues debe competir con tecnologías contrastadas, basadas en semiconductores III-V (es decir, semiconductores basados en los grupos III y V de la tabla periódica). No obstante, las previsiones coinciden en que dichas tecnologías no podrán satisfacer las necesidades de los componentes electrónicos del futuro: se buscan frecuencias de corte de 850 GHz y frecuencias máximas de oscilación de 1,2 THz, que no son asumibles por semiconductores III-V. Si bien aún no se han conseguido estos elevados valores con estructuras de grafeno, los avances reportados en las investigaciones son prometedores.



- **Transistores lógicos:** El grosor reducido del grafeno y su gran conductividad eléctrica y térmica son los principales motivos por el que se busca utilizarlo en transistores y circuitos integrados. Por ello, se ha intentado abrir una banda prohibida (*bandgap*) en el grafeno a través de distintos métodos, como la fabricación de nanocintas (cintas muy delgadas de grafeno, de anchura menor a 50 nm) y de transistores de un único electrón. Hasta ahora sólo se han obtenido bandas prohibidas de hasta 360 meV, lo que limita el ratio de encendido-apagado (*on/off ratio*) a  $10^3$  (un valor menor al requerido actualmente, de  $10^6$ ), y provoca la degradación de la movilidad de los portadores de carga. Se buscan soluciones mediante la modulación de la función de trabajo, utilizado más de una capa de grafeno. Se estima para estas aplicaciones que la tecnología basada en grafeno podría superar a la del silicio a partir de 2020.

### 3.4.2. Aplicaciones fotónicas

Las propiedades derivadas del comportamiento de los electrones en el grafeno (éstos actúan como partículas bidimensionales y carentes de masa), como su porcentaje de absorción de luz constante para todo el espectro visible, serían de provecho para varios componentes fotónicos controlables:

- **Fotodetectores:** Son en la actualidad una de las aplicaciones fotónicas del grafeno más estudiadas, ya que su espectro de detección es más amplio que el de fotodetectores basados en semiconductores. Por otra parte, la alta movilidad de los portadores de carga en el grafeno permitiría comunicaciones ópticas mucho más rápidas. Los fotodetectores de grafeno utilizan las variaciones de potencial en las interfaces metal-grafeno para extraer los portadores fotogenerados, puesto que la banda prohibida del grafeno es nula. La principal limitación de esta tecnología es la poca absorción óptica del grafeno, lo que provoca una responsividad (cantidad de electrones generados en relación con los fotones recibidos) baja.
- **Láseres de modo bloqueado:** Son láseres que producen pulsos de luz muy breves, del orden de picosegundos o femtosegundos, con máxima potencia de pico en cada pulso. Los de tipo pasivo se basan en la absorción saturable (propiedad de algunos materiales en los que su absorción de luz disminuye con el aumento de intensidad de ésta). La relación entre absorción de fotones y anchura del material es muy alta en el grafeno, por lo que sería interesante en láseres de modo bloqueado. Como sólo requieren una pequeña área de grafeno, su comercialización podría empezar a finales de la próxima década.
- **Moduladores ópticos:** Son unos de los componentes más importantes en la comunicación óptica, ya que se utilizan para codificar la información alterando las propiedades de la luz (como la fase, amplitud, y polarización). Los moduladores

ópticos de silicio están basados en los fenómenos de interferencia, resonancia y absorción en semiconductores. Esta tecnología está limitada a un ancho de banda (rango de frecuencias donde se concentra la mayor parte de la potencia de la señal) de 50 GHz. Se ha sugerido que con el grafeno, que absorbe muy poca luz incidente para un rango amplio de longitudes de onda, y presenta un tiempo de respuesta muy rápido, se podrían alcanzar anchos de banda de cientos de gigahercios.

- Controladores de polarización: Sirven para variar la polarización (ángulo del plano de oscilación del campo eléctrico) de fotones. El grafeno resulta interesante para esta aplicación por su reducido grosor y su capacidad para proporcionar un amplio ancho de banda. Sin embargo, se requiere grafeno de gran pureza.

### 3.4.3. Materiales compuestos y recubrimientos

- Recubrimientos: Como el grafeno es muy inerte, puede actuar como una barrera anticorrosiva contra el agua y la difusión de oxígeno. Bajo condiciones adecuadas puede depositarse directamente sobre la superficie de cualquier metal, motivo por el cual podría utilizarse para proteger superficies complejas.
- Pinturas: Las pinturas basadas en grafeno pueden utilizarse para tintas conductoras, protecciones contra interferencias electromagnéticas y aplicaciones de barreras para gases (por la impermeabilidad del grafeno). La tecnología de producción para este tipo de aplicaciones es relativamente simple y se encuentra suficientemente desarrollada. Se prevén derivados químicos del grafeno para controlar la conductividad y opacidad de los productos.
- Materiales compuestos: El grafeno resulta muy atractivo para la fabricación de materiales compuestos, por sus diferentes propiedades y su pequeñísimo grosor. En cualquier caso, se deberán estudiar en profundidad las posibilidades del grafeno en este sector antes de que sean económicamente viables, puesto que competiría con la tecnología de fibra de carbono como componente de refuerzo. El objetivo actual de la industria es producir materiales con un módulo de Young de 250 GPa a 25 €/kg. Una solución sería la producción barata de hojuelas de dimensiones superiores a 10  $\mu\text{m}$ , ya que esto permitiría aprovechar el elevado módulo de Young del grafeno; también se ha demostrado que hojuelas de más de una capa de grafeno aportarían un refuerzo mecánico casi equivalente. Otra parte importante del mercado está orientado hacia la introducción de funcionalidades adicionales a materiales compuestos, donde el grafeno podría aportar impermeabilidad contra gases y humedad, protección electromagnética, así como conductividad térmica y eléctrica.

#### 3.4.4. Generación y almacenamiento de energía

- **Células solares:** El grafeno podría usarse en células solares como medio activo, aportando una absorción uniforme para un amplio espectro de longitudes de onda. No obstante, su baja absorción intrínseca implica que requeriría algún tipo de amplificación estructural, para así lograr la relación necesaria de electrones producidos por fotones recibidos, de gran importancia en células solares. Otra opción consiste en utilizar grafeno como electrodo transparente en células solares Graetzel o en puntos cuánticos (nanocristales que presentan propiedades mecánicas cuánticas, en los que los excitones están confinados para las tres dimensiones espaciales) por su flexibilidad, su facilidad para variar el potencial químico total de sus electrones. También es relevante la progresiva reducción de costes de producción de grafeno por fase líquida o exfoliación térmica.
- **Baterías:** Se está estudiando ampliamente el uso de grafeno en baterías de iones de litio. Tradicionalmente este tipo de baterías utiliza cátodos de poca conductividad eléctrica, la cual es mejorada con la adición de grafito o negro de carbón. El grafeno podría aportar su alta conductividad eléctrica; su morfología laminar podría además conllevar la reducción del tamaño de las baterías de iones de litio. Por otra parte, la elevada conductividad térmica del grafeno podría ser ventajosa respecto a la disipación de calor del sistema.
- **Supercondensadores:** Estos dispositivos de alta densidad de energía y capacitancia están fundados en los principios de pseudocapacitancia y de doble capa eléctrica. En la actualidad se estudian prototipos con electrodos de grafeno, que han demostrado un rendimiento prometedor. Se espera que con la sucesiva mejora de la calidad del grafeno comercial este tipo de supercondensadores llegue al mercado.
- **Pilas de combustible:** Algunos reportes sugieren el uso de grafeno como material de soporte para los catalizadores de platino de las pilas de combustible. La interacción entre estos dos materiales reduciría el tamaño de las partículas de platino y, en consecuencia, aumentaría la actividad catalítica.

#### 3.4.5. Sensores y metrología

Al tratarse de una lámina bidimensional de grosor mínimo, las propiedades del grafeno son muy sensibles a su entorno. Esto ha llevado a idear sensores que lo utilicen, desde medidores de campos magnéticos hasta secuenciadores de ADN, o la medida de la velocidad de líquidos. Otra aplicación en este campo serían las galgas extensiométricas; se prevé que éstas serán de gran competitividad. Al tratarse del único cristal que puede ser

estirado hasta un 20% de su tamaño, el grafeno podría ampliar el rango de operación de estos sensores de forma significativa.

La mayor ventaja de los sensores de grafeno es su versatilidad, pues un mismo dispositivo podría evaluar diversas magnitudes. Así pues, al mismo tiempo podrían medirse deformación, presión, entorno gaseoso y campo magnético, por ejemplo.

### 3.4.6. Aplicaciones biomédicas

El grafeno tiene propiedades que lo convierten en un material potencialmente importante para el desarrollo de aplicaciones biomédicas. Su gran superficie, su pureza química y la facilidad para modificarlo resultan interesantes para el transporte de compuestos farmacéuticos dentro del cuerpo humano, con el fin de que provoquen su efecto terapéutico de forma eficaz. Sus propiedades mecánicas únicas podrían aplicarse en los campos de medicina regenerativa e ingeniería de tejidos (en los cuales se busca mejorar o reemplazar funciones biológicas). Por otra parte, el grafeno podría utilizarse en sensores biológicos muy sensibles y rápidos, para detectar varios tipos de moléculas biológicas: colesterol, glucosa, hemoglobina, ADN, entre otras.

No obstante, aún se deben llevar a cabo estudios concluyentes sobre la biocompatibilidad, biodistribución y toxicidad del grafeno. Probablemente se deberá conocer esta información para cada forma particular de este material (el resultado de estos estudios seguramente varíe según el tamaño la morfología y la estructura química).

## 3.5. Procesos de producción

Los procesos de producción de grafeno presentados a continuación son aquellos de mayor interés a nivel industrial. A grandes rasgos, se pueden clasificar en dos grupos: los métodos *top-down* (aquellos que extraen de un precursor lo necesario para producir grafeno) y los métodos *bottom-up* (aquellos que fabrican el grafeno a partir de átomos de carbono).

### 3.5.1. Exfoliación mecánica

Es el proceso mediante el cual se aplica fuerza mecánica para separar las láminas de grafeno a partir de grafito. Generalmente esto se lleva a cabo mediante adhesión, como demostraron Andre Geim y Kostya Novoselov en 2004 utilizando cinta adhesiva, o por

fricción entre una fuente de grafito y otra superficie (para provocar el deslizamiento de una lámina de grafeno). La segunda operación del proceso consistiría en la deposición del grafeno sobre un sustrato –normalmente una oblea de Si/SiO<sub>2</sub>–, para aislarlo eléctricamente y facilitar su manipulación.

Como fuente de grafito es muy común el uso de grafito pirolítico de alto ordenamiento (*highly ordered pyrolytic graphite*, o *HOPG*, en inglés), por su alta pureza (niveles de impurezas del orden de 10 ppm) y su estructura marcadamente laminar. Esto último permite la obtención de grafeno con pocos bordes de grano.

Algunas de las variantes de la exfoliación mecánica son las siguientes:

- Exfoliación micromecánica: Se lleva a cabo con cinta adhesiva, exfoliando repetidamente una fuente de grafito hasta producir una lámina delgada, de pocas capas de grafeno. El adhesivo con las hojuelas producidas se disuelve luego en acetona. Finalmente, se sumerge una oblea de silicio en la solución, a la cual se adherirán las hojuelas por fuerzas de van der Waals. También se puede realizar una transferencia directa del adhesivo al sustrato (Figura 3.10). En general, se trata de un proceso sencillo, rápido, y que produce grafeno de alta calidad para la investigación.

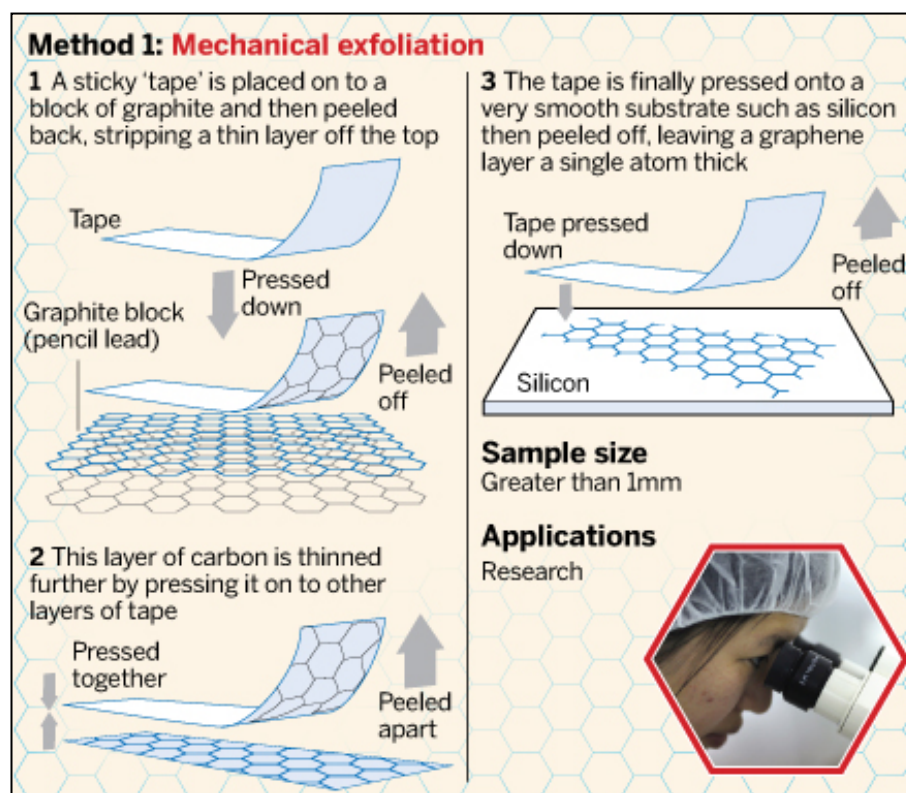


Figura 3.10: Exfoliación mecánica de grafeno. (Fuente: Financial Times.)

- **Cuña de diamante:** Escisión de láminas de pocas capas de grafeno (de grosores de decenas de nanómetros) mediante el uso de una cuña de diamante afilada combinada con oscilación ultrasónica. El material desprendido se recogería en un baño de agua, donde flotaría para ser finalmente transferido a un sustrato. La ventaja principal de esta variante es la reproducibilidad del grosor de las secciones exfoliadas, así como la inactividad química del proceso.
- **Molino de bolas:** Permite la fabricación de hojuelas de un número limitado de láminas de grafeno. Se ha realizado en un medio líquido (agua destilada) a partir de polvo grafitico o láminas de grafito de grosores entre 30 y 80 nm. Los principales parámetros de este proceso son el diámetro y la velocidad de rotación de las bolas, el tiempo de molienda y la fuente de grafito.

Es actualmente el método de fabricación de grafeno más popular, ya que se trata de un proceso relativamente sencillo y versátil, que además permite obtener la mejor calidad (en cuanto a pureza, menor número de defectos en la estructura, menor número de láminas de grafeno de las hojuelas producidas, entre otros) hasta la fecha, en comparación con otros procesos.

Entre sus inconvenientes, es relevante añadir que el tamaño del producto depende de la fuente de grafeno, y que las dimensiones y número de láminas de grafeno de cada hojuela son variables. Además, la exfoliación mecánica puede afectar la pureza y estructura de la lámina producida: al introducir impurezas por causa de los agentes exfoliantes, o induciendo tensiones, defectos, arrugas u ondulaciones. Tampoco es considerado un método escalable a nivel industrial, por lo que se investigan, como se verá en siguientes apartados, otras posibilidades.

### **3.5.2. Exfoliación química**

Las láminas de grafeno que se apilan para formar grafito pueden ser separadas de forma química. Para conseguirlo, se deben superar las fuerzas de van der Waals que hacen que dichas láminas se mantengan unidas. Por tanto, se requiere un cierto aporte energético (algunos estudios sugieren un valor aproximado de  $2 \text{ eV/nm}^2$ ) y un método para aislar el material producido. El proceso de exfoliación química lleva esto a cabo gracias a la aplicación de la energía del sonido para exfoliar las hojuelas de grafeno, y a un solvente, respectivamente.

Se pueden utilizar diversas fuentes en este método; sin embargo, cada una tiene sus inconvenientes. El grafito pirolítico de alto ordenamiento es utilizado si se requiere un producto de alta pureza, pero su estructura cristalina y marcadamente laminar hacen más difícil la exfoliación química, por lo que la producción sería más costosa (es decir, para una misma energía aplicada se conseguiría menor cantidad de producto final). Las hojuelas de grafito natural presentan peor cristalinidad y más errores de apilamiento; además está asociado a un gran número de impurezas. El grafito de kish, obtenido como subproducto en la producción de acero, contiene impurezas de hierro, limitando así el tipo de aplicaciones a los que daría lugar.

Respecto al uso de energía sonora como método para aportar la energía necesaria para la exfoliación, se puede utilizar tanto un baño de ultrasonidos o una sonda de ultrasonidos. El producto final es sensible a la frecuencia y amplitud del sistema utilizado. Durante tiempos prolongados de aplicación de ultrasonidos el solvente puede calentarse, conduciendo a reacciones químicas indeseables. Para evitar esto, se utilizan sistemas de circulación o de refrigeración.

El solvente utilizado en la exfoliación química debe impedir que las láminas de grafeno separadas de la fuente de grafito se vuelvan a unir. Por este motivo se utilizan en gran medida solventes polares: sus moléculas presentan un polo positivo y un polo negativo, que al interactuar con las láminas de grafeno la aíslan de las demás.

Un último paso de este método de fabricación consiste en la centrifugación de la muestra, y así separar el grafeno obtenido de los trozos de grafito que flotan en la superficie.

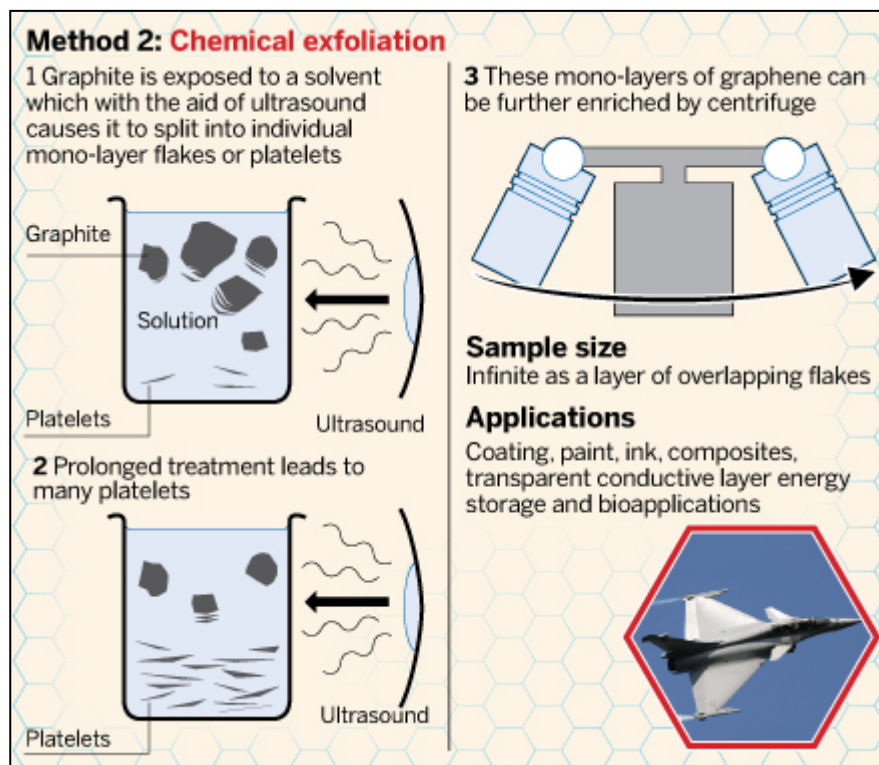


Figura 3.11: Exfoliación química de grafeno. (Fuente: Financial Times.)

La exfoliación química es un proceso ideal para la producción de grandes cantidades de hojuelas de grafeno, con una mejor calidad estructural respecto al producido a partir de óxido de grafeno. Aplicado como solución puede utilizarse para recubrimientos conductivos, aunque las hojuelas se encontrarían débilmente adheridas unas a otras por medio de fuerzas de van der Waals.

### 3.5.3. Reducción de óxido de grafeno

Los métodos modernos de reducción de óxido de grafeno parten de grafito oxidado, y se basan, en su gran mayoría, en el conocido como método Hummers (reportado por Hummers y Offeman en 1958). Mediante éste se oxida grafito a partir de una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio, y permanganato de potasio.

Para exfoliar químicamente el óxido de grafito, y así conseguir óxido de grafeno, se transmite energía sonora mediante ultrasonidos al precursor, disperso en agua o en un solvente orgánico. Cabe añadir que los grupos funcionales que se adhieren durante la oxidación hacen que las láminas de óxido de grafeno sean altamente hidrófilas (esto facilita su dispersión en el medio). Una vez se ha llevado a cabo la exfoliación, una centrifugación



posterior permitiría separar las láminas producidas de los residuos (principalmente, el óxido de grafito no exfoliado).

La reducción final del óxido de grafeno se puede realizar gracias a agentes reductores, a un tratamiento térmico, o a reducción electroquímica:

- Reducción química del óxido de grafeno: El principal reto de esta variante surge de que las láminas de grafeno se agregarían entre sí, al no ser solubles en agua. Una de las soluciones para conseguir grafeno en un medio acuoso es la utilización de hidracina ( $N_2H_4$ ) como reductor, consiguiendo grafeno de hidracina y la deseada dispersión de las láminas por efecto iónico. Otros investigadores proponen otros métodos para la solubilización en agua del grafeno, como por ejemplo su funcionalización química con grupos p-fenil- $SO_3H$ , de tal forma que al reducir el óxido de grafeno el producto final sean láminas ligeramente sulfatadas de grafeno (solubles en agua).
- Tratamiento térmico del óxido de grafeno: Es un proceso que podría usarse tanto para exfoliar el óxido de grafito, como para reducir el óxido de grafeno. A una temperatura crítica de 550 °C se descompondrían los grupos funcionales adheridos al grafito, provocando un aumento de la presión. Cuando la presión es demasiado elevada y supera las fuerzas de van der Waals que mantienen unidas las láminas de grafeno, ocurriría la exfoliación. Si bien esta variante necesita de temperaturas elevadas, es más rápida que la reducción química.
- Reducción electroquímica del óxido de grafeno: Es una alternativa a la reducción química, ya que no requiere de agentes reductores que pueden ser tóxicos y corrosivos, como la hidracina. Consiste en un proceso de electrólisis (aplicación de corriente para provocar una reacción química: la reducción del óxido de grafeno).

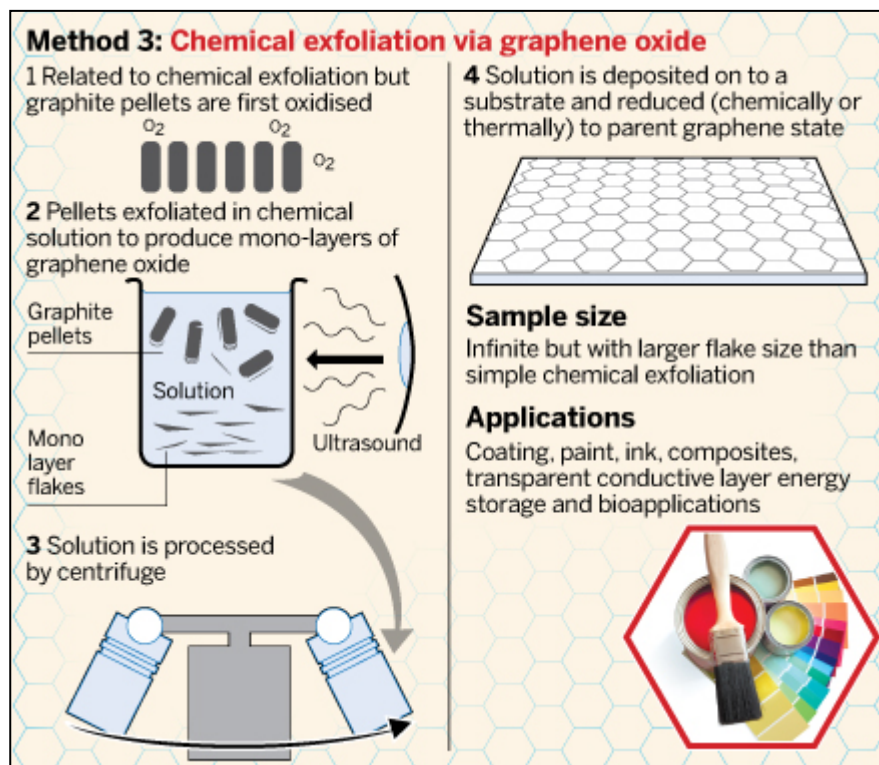


Figura 3.12: Reducción de óxido de grafeno. (Fuente: Financial Times.)

La reducción de óxido de grafeno es un método ideal para aplicaciones que no requieran una alta calidad de la estructura cristalina, como materiales compuestos que contengan grafeno, y otras aplicaciones mecánicas. El hecho de partir de óxido de grafeno implica numerosos defectos en el producto final. Sin embargo, una ventaja de estos defectos puede ser la funcionalización química del óxido de grafeno reducido, hecho que abriría las puertas a aplicaciones biológicas.

### 3.5.4. Deposición química de vapor

La deposición química de vapor (o CVD, por sus siglas en inglés) es uno de los métodos de fabricación de grafeno más populares en la actualidad. Se trata de un proceso escalable que utiliza una tecnología madura a nivel industrial. También se puede implementar a menor escala en laboratorios. El grafeno fabricado mediante CVD, y en particular depositado sobre un substrato metálico, permite un producto de superficie continua y relativamente grande, dando lugar a distintas aplicaciones, en particular aquellas que requieren grafeno de alta calidad (aplicaciones electrónicas y fotónicas; sensores; aplicaciones biomédicas).

El principio de este proceso de producción es el siguiente: un precursor que actúa como fuente de átomos de carbono debe depositarse sobre la superficie de un sustrato catalítico (es decir, que aumente la velocidad de la reacción química sin consumirse), el cual debe encontrarse a una temperatura elevada. Típicamente se utilizan como sustratos los metales de transición, ya que al cambiar de estado de oxidación fácilmente, proveen distintas rutas de baja energía para que se produzca la reacción. Una vez se ha descompuesto el precursor por medio del calor, el carbono es absorbido por el metal. Para un sustrato de cobre, por ejemplo, la formación de carbonos de hibridación  $sp^2$  (que posteriormente se enlazan para formar grafeno) ocurre como un proceso superficial. Los parámetros que influyen en mayor medida sobre la deposición química de vapor son el tipo precursor, el ritmo de enfriamiento, la concentración de carbono y el tiempo de exposición del sustrato a éste. El flujo volumétrico del gas utilizado y la geometría del reactor utilizado también juegan un papel importante.

Las primeras investigaciones sobre la deposición química de vapor aplicada al grafeno sugerían el uso de sustratos de níquel, pero se observó que ofrecía poco control sobre la homogeneidad del grafeno en la superficie del metal. Otros estudios sugieren el uso de cobalto, hierro o platino, aunque todos los mencionados exhiben una alta solubilidad de carbono. El cobre, por otra parte, es un metal de transición de baja solubilidad de carbono, lo que facilita la formación de láminas de grafeno de una sola capa sobre grandes superficies. Por ello es el sustrato más usado para este proceso. El anejo A.1 presenta un resumen de las condiciones del proceso de deposición química de vapor sobre cobre, para diferentes variantes propuestas en estudios científicos.

Antes de proceder con la deposición química, se suele tratar el sustrato con un recocido y un flujo de hidrógeno. El control de la temperatura, del tiempo de exposición, del flujo y concentración de hidrógeno dependen del sustrato utilizado. Esta etapa permite reducir la capa oxidada que se haya podido formar sobre el metal (se arguye que los óxidos disminuyen la actividad catalítica), y limpiar y cristalizar la superficie. También se ha detectado que el hidrógeno ayuda a eliminar impurezas. Respecto el resultado final, este tratamiento del sustrato comportará un producto con menos láminas de grafeno y más uniforme.

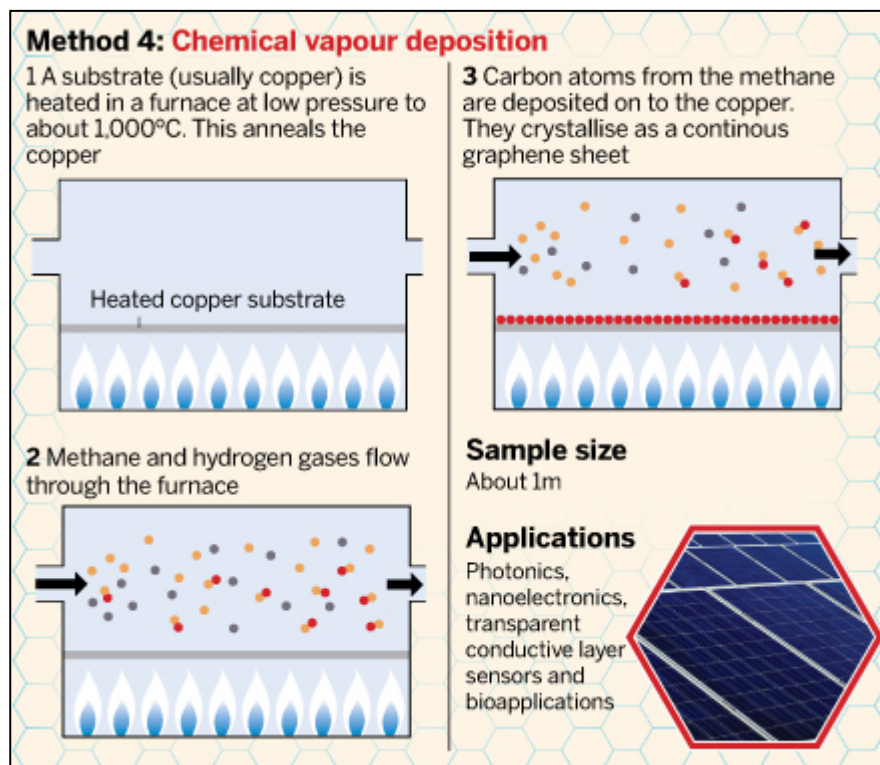


Figura 3.13: Deposición química de vapor. (Fuente: Financial Times.)

Cabe añadir que la transferencia del grafeno fabricado a otros sustratos es uno de los retos actuales de la industria porque, en caso de requerirse, es un proceso caro y complicado. Además, podría dañar la calidad del producto final. Una solución es la deposición química de vapor sobre catalizadores no metálicos: esto podría ser útil para aplicaciones en las que se requiere un sustrato aislante.

### 3.5.5. Crecimiento epitaxial sobre SiC

El crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio (SiC) es un proceso atractivo para producir grafeno de alta calidad. Además, no requiere del uso de metales ni hidrocarburos, por lo que se trata de un proceso muy limpio. El grafeno fabricado a través de este método da lugar a aplicaciones de tipo electrónico (en particular, transistores de alta frecuencia), por las propiedades que exhibe: alta movilidad de los portadores de carga y superficie considerable. Sin embargo, presenta dos grandes inconvenientes: la elevada temperatura necesaria (en torno a 1500°C) y el alto coste del precursor (las obleas de SiC).

En primer lugar se puede llevar a cabo un tratamiento superficial del SiC, para remover óxidos y uniformizar la superficie. Se arguye que superficies más uniformes proveerán en última instancia láminas de grafeno de mayor superficie. Normalmente, los óxidos pueden removerse gracias a un flujo de hidrógeno; también se propone combinar hidrógeno y argón (típicamente 5% H<sub>2</sub> y 95% Ar) a temperaturas de 1600°C, con un posterior enfriamiento lento (en torno a 50°C/min) para evitar la cristalización del silicio superficial. No obstante, algunos de estos tratamientos agotan el silicio presente en la superficie, por lo que suele compensarse con un flujo externo de silicio.

Históricamente, el proceso de sublimación del silicio se realizaba en vacío, pero se ha descubierto que una atmósfera inerte de argón conlleva mejores resultados, en cuanto a la superficie y las propiedades electrónicas del grafeno fabricado. El uso de este gas permite también realizar el proceso a presión ambiente. Cuando se sublima el silicio de la superficie los átomos de carbono se enlazan, produciéndose pues la nucleación y el posterior crecimiento del grafeno. Las láminas se encuentran débilmente adheridas al sustrato por medio de las fuerzas de van der Waals.

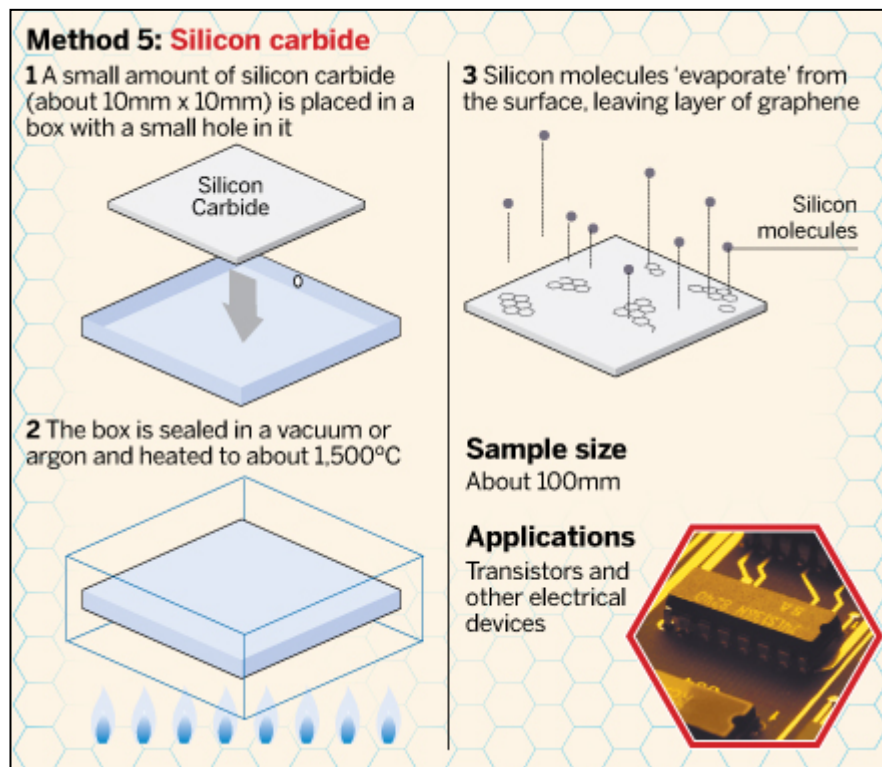


Figura 3.14: Crecimiento epitaxial sobre SiC. (Fuente: Financial Times.)

### 3.6. Estudio de mercado

Este estudio del mercado del grafeno tiene como objetivo comparar diferentes previsiones de crecimiento de la demanda, así como analizar la situación de los principales productores de este material en España. Se pretende con ello confirmar que existe un mercado que justifique la creación de una planta de producción de grafeno. Además, el examen de los posibles competidores permitirá adecuar la estrategia del plan de negocio.

#### 3.6.1. Análisis del entorno

A nivel mundial comienza a definirse una cadena de suministro del mercado de grafeno. Por una parte, algunos procesos utilizan grafito (métodos basados en la exfoliación), mientras que otros, entre los que destaca la deposición química de vapor (CVD), recurren a otros precursores. La producción de grafeno puede dirigirse hacia la fabricación de grandes superficies o de compuestos basados en él, para ser utilizados tanto en investigación como en productos y aparatos. A continuación se presenta un esquema de ella, que incluye el nombre de las principales empresas:

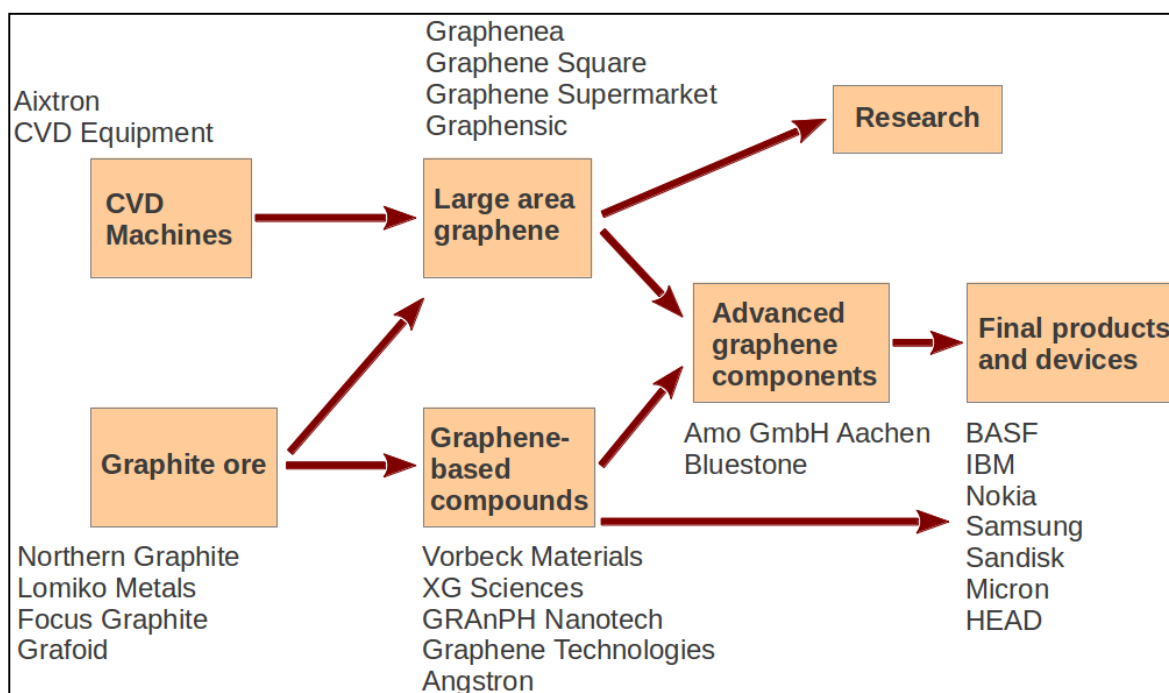


Figura 3.15: Principales empresas a nivel mundial, según su posición en la cadena de suministro del grafeno. (Fuente: Graphene Tracker.)

El grafeno ha despertado un gran interés por las numerosas tecnologías en las que podría tener un impacto significativo. En el caso de la Unión Europea, se creó en 2013 una iniciativa llamada *Graphene Flagship*, con un presupuesto de 1000 millones de euros para los próximos diez años. En ella participan 126 grupos, tanto académicos como industriales, que pertenecen a 17 países europeos diferentes. Además, una parte del presupuesto está destinada a convocatorias competitivas entre grupos independientes de la UE que deseen participar.

España es uno de los países involucrados en esta iniciativa: para el total de grupos españoles participantes, se destina un 12% del presupuesto, aproximadamente. A continuación se listan los grupos españoles involucrados, según el área de investigación a la que están asignados:

Grupo	Área de investigación	Sector
Airbus	Nanocompuestos	Privado
Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)	Spintrónica	Público
Avanzare	Nanocompuestos	Privado
CIC energiGUNE	Energía	Público
CIC NanoGUNE	Optoelectrónica	Público
Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)	Investigación fundamental, materiales, optoelectrónica, spintrónica	Público
Graphenea	Optoelectrónica	Privado
Grupo Antolín (GRAnPH Nanotech)	Producción	Privado
Institut Català de Ciències Fotòniques (ICFO)	Optoelectrónica	Público
Institut Català de Nanotecnologia (ICN)	Spintrónica	Público
Repsol	Energía	Privado
Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM)	Salud	Público

*Tabla 3.1: Grupos españoles que participan en la iniciativa Graphene Flagship.*

Actualmente la industria del grafeno se enfrenta al gran reto de encontrar un método de fabricación escalable (es decir, que pueda producirse grafeno en cantidades industrialmente

significativas) de un material de alta calidad y con costes moderados. Influyen por tanto los avances tecnológicos en el sector y el coste de los precursores. Según el método utilizado, la producción de grafeno requiere de un precursor u otro; entre los más relevantes se encuentran el grafito, el metano, y el carburo de silicio. Por otra parte, el material utilizado como sustrato también juega un papel importante en la evaluación de los costes. El análisis económico de la propuesta presentada tendrá en cuenta estos puntos, ya que influyen directamente en su potencial viabilidad.

### 3.6.2. Análisis del consumidor

El mercado del grafeno está en fase de crecimiento, mientras se estudian las maneras de impactar la tecnología actual con sus notables propiedades. Por ello, la mayor parte de los consumidores de grafeno en la actualidad son grupos de investigación. Sin embargo, se hacen predicciones sobre las cuotas del mercado de grafeno que ocuparán las distintas aplicaciones. En relación a esto, se muestra a continuación información de un estudio de mercado realizado por *Future Markets* (Figura 3.16):

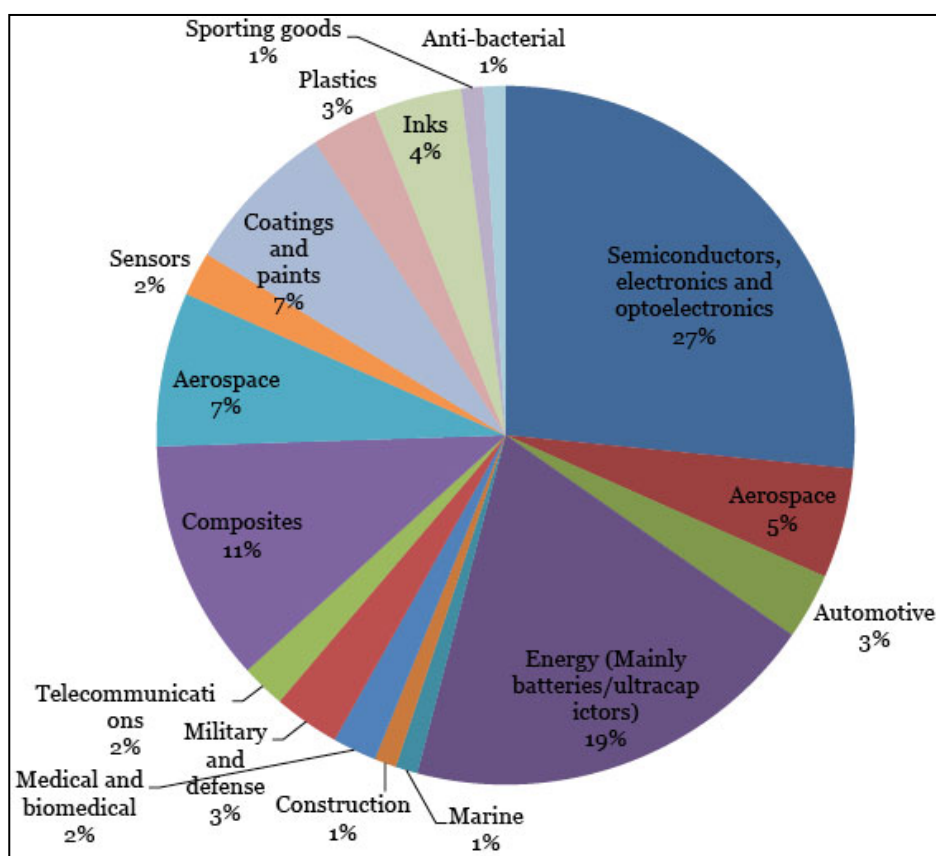


Figura 3.16: Estudio de mercado sobre la distribución esperada de las aplicaciones del grafeno a nivel consumidor. (Fuente: Future Markets.)



Se propone estimar el peso del sector académico en el consumo de grafeno según el número de patentes publicadas que estén relacionadas directamente con el tema, y comparándolas con aquellas publicadas por la industria. Únicamente se han considerado datos a partir de 2010. <sup>[18]</sup> (Figura 3.17.)

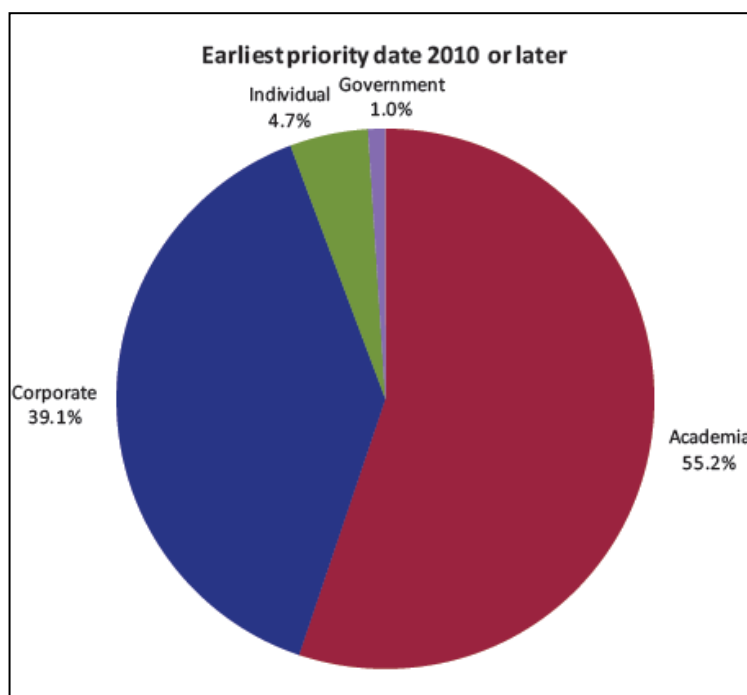


Figura 3.17: Comparación del número de patentes publicadas a partir de 2010 relacionadas con el grafeno, según el sector (investigación, industria, particulares, gobiernos). <sup>[18]</sup>

En base a los grupos de aplicaciones presentados en el apartado 3.4, y a la información expuesta en las figuras 3.16 y 3.17, se han considerado finalmente las siguientes cuotas de mercado:

Aplicaciones	Cuota de mercado
Investigación	55,2%
Electrónica y Fotónica	13,0%
Materiales compuestos y recubrimientos	11,2%
Generación y almacenamiento de energía	8,5%
Sensores y metrología	0,9%

Biomedicina	1,3%
Otras	9,9%

*Tabla 3.2: Cuotas de mercado para los distintos grupos de aplicaciones del grafeno, incluyendo el sector de investigación.*

Respecto a las previsiones de crecimiento global del mercado, se ha obtenido información de diversos análisis recientes (2010-2013), que se comparan a continuación. Cabe añadir que la tasa de crecimiento anual compuesto (o *CAGR*, por sus siglas en inglés) es un índice basado en la media geométrica del valor del mercado, para un período de tiempo determinado.

Estudio	Tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR)	Valor de mercado		
		2013 (millones de \$)	2018 (millones de \$)	2023 (millones de \$)
BCC Research	47,1% (2013-2023)	27	195	1300
Electronics.ca Publications	58,7%	67 (2015)	675 (2020)	-
Lux Research	39,1% (2012-2020)	9 (2012)	126 (2020)	-
ID TechEx	-	-	100	-
Markets and Markets	55,5% (2013-2023)	-	-	-
NanoMarkets	11,8% (2013-2018)	13	23	-
Yole Développement	18,5% (2013-2018) 35,7% (2019-2024)	11	31	141 (2024)

*Tabla 3.3: Previsiones de crecimiento para distintos estudios. (Fuentes: BCC Research, Lux Research, ID TechEx, Markets and Markets, NanoMarkets, Yole Développement.)*

Se comprueba la gran variabilidad de las previsiones de mercado, por lo que se considerará un crecimiento medio durante el estudio de viabilidad de la propuesta. Además, si bien se estima que cada grupo de aplicaciones tendrá una evolución mercantil diferente en los próximos años, resulta complejo realizar una previsión de confianza.

### 3.6.3. Análisis de la competencia

Se estima que la producción mundial de grafeno en 2010 fue de 28 toneladas, y se prevé que crecerá hasta 573 toneladas en 2017. En cuanto a los diferentes productores existentes en la actualidad, éstos se han situado en distintos sectores del mercado, atendiendo al hecho de que las propiedades del grafeno son muy sensibles al método de fabricación elegido.

Según Graphenea, una empresa española que produce grafeno, una distribución cualitativa de los procesos de producción según la calidad y el precio del producto final podría ser la siguiente:

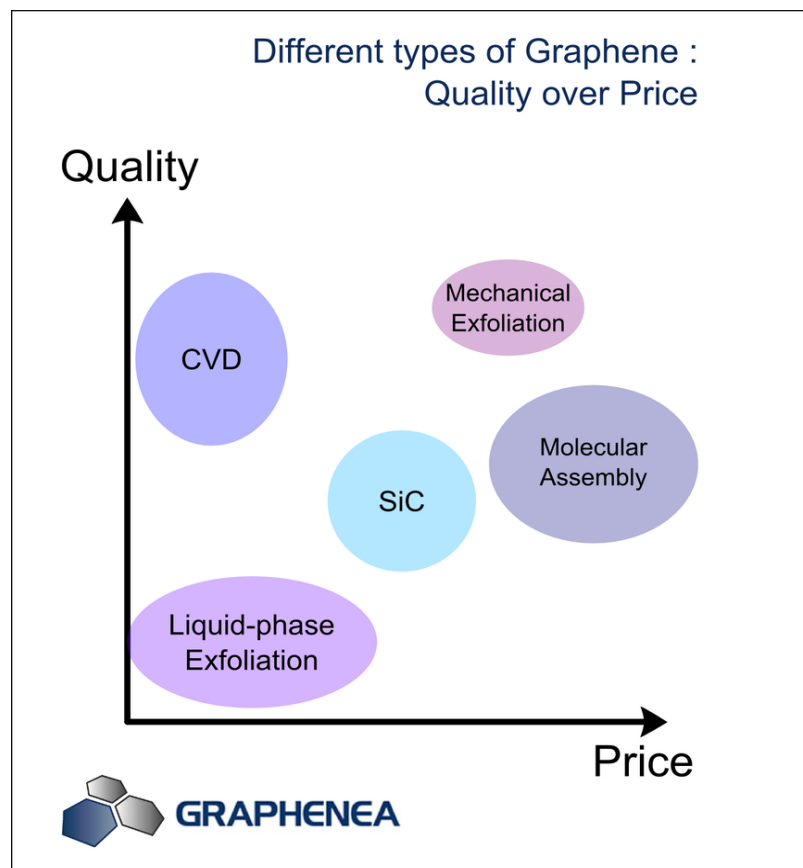


Figura 3.18: Relación entre calidad y precio del grafeno producido, según el método de fabricación utilizado. (Fuente: Graphenea.)

Se evidencia que el grafeno de mayor calidad es obtenido gracias a exfoliación mecánica, seguida de cerca por la deposición química de vapor. Este hecho proporciona una explicación para las figuras 3.19 y 3.20, las cuales muestran que para las patentes

concedidas sobre procesos de producción de grafeno, ambos imperan (en número) sobre los demás. Esto se debe a que la industria intenta adelantarse a la llegada de aplicaciones de grafeno que requieran una altísima calidad (principalmente, aquellas del sector de la electrónica, la fotónica, y la energía).

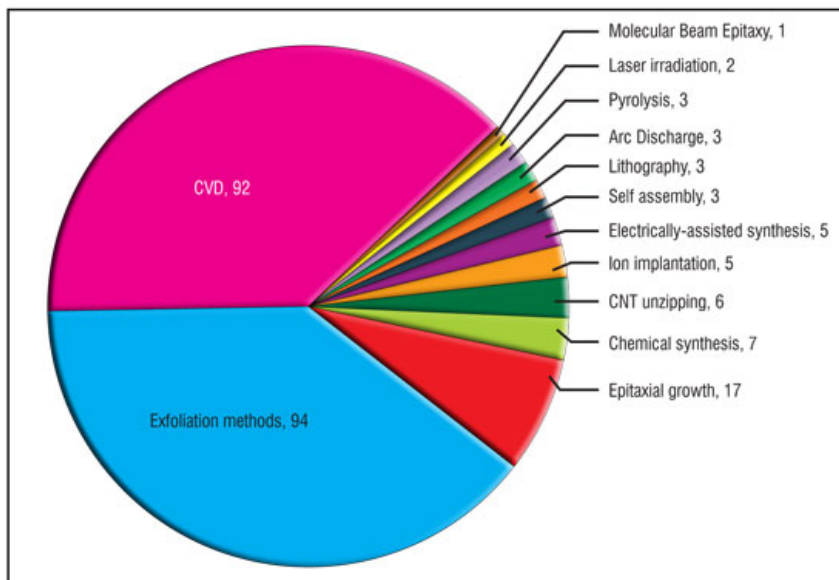


Figura 3.19: Número de patentes concedidas a nivel mundial para distintos métodos de fabricación de grafeno. (Fuente: CKMNT.)

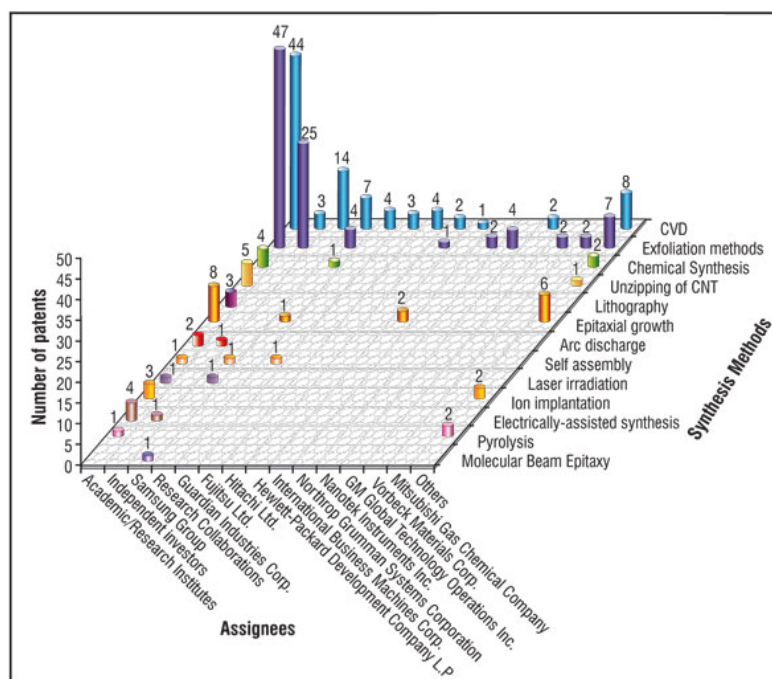
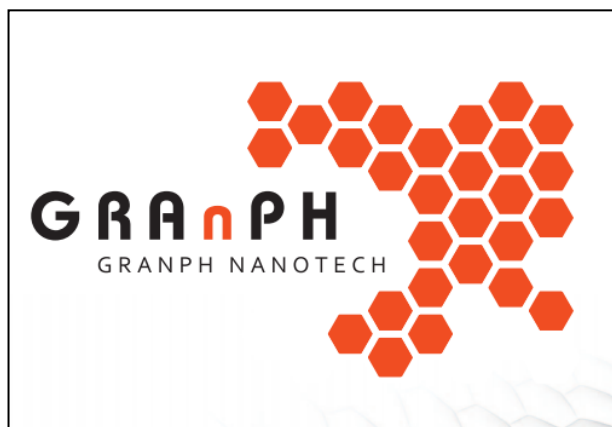


Figura 3.20: Número de patentes concedidas a nivel mundial para distintos métodos de fabricación de grafeno y según grupo empresarial. (Fuente: CKMNT.)

Con el fin de comparar los planes de negocio de empresas productoras de grafeno, y posiblemente definir una estrategia comercial para la propuesta a presentar, se presentan a continuación las empresas líderes en España.

- Granph Nanotech: Es una empresa de Burgos dedicada a la nanotecnología, que surge de un acuerdo cooperativo entre Grupo Antolín (multinacional española que fabrica componentes de automóviles) y la Universidad de Alicante. Se especializa en la producción de grafeno de alta calidad así como de otros nanocompuestos basados en carbono, los cuales provee a laboratorios y centros de investigación que estudian su uso en aplicaciones como celdas solares, pantallas táctiles, baterías, supercondensadores, transistores de alta frecuencia, materiales estructurales, recubrimientos y aplicaciones biomédicas.



*Figura 3.21: Logotipo de Granph Nanotech. (Fuente: Granph Nanotech.)*

Su proceso de producción patentado es una variante de la reducción de óxido de grafeno, utilizando como precursor nanofibras de carbono de estructura helicoidal. Estas nanofibras tienen un grosor de 5 capas de carbono grafitico, y permiten obtener óxido de grafeno a través de las siguientes etapas:

1. Las nanofibras de carbono son sometidas a una oxidación química con ácido sulfúrico y permanganato potásico (este proceso es conocido como método Hummers). Esto deshace la estructura helicoidal, obteniéndose láminas de grafito oxidado.
2. Se lleva a cabo un baño de ultrasonidos como método de exfoliación. Esto se realiza en un solvente polar para evitar la adhesión del óxido de grafeno producido.

3. En último lugar se reduce el grafeno oxidado mediante un proceso químico o térmico.

Graph Nanotech comercializa tanto óxido de grafeno como el producto después de una reducción, en forma de polvo o en suspensión (estas últimas de concentraciones de 0,1 mg/ml). Aseguran que las hojuelas son de alta cristalinidad, presentan entre 1 y 2 capas de grafeno, y tienen una superficie media de 10  $\mu\text{m}$ .

- Graphenano: Es una empresa española con sede en Alicante y cuyo centro de producción está ubicado en Ciudad Real. Se especializan en la producción de grandes superficies de grafeno gracias a un proceso propio de deposición química de vapor sobre cobre.



Figura 3.22: Logotipo de Graphenano. (Fuente: Graphenano.)

Comercializan los siguientes productos: láminas de grafeno de gran tamaño (de 150  $\text{cm}^2$  a 2500 $\text{cm}^2$ ) sobre un sustrato de cobre, así como sobre otros soportes (por ejemplo, polietileno); cables y piezas recubiertas de grafeno, para mejorar la conducción y resistencia mecánica; grafeno en polvo y en suspensión.

- Avanzare: Ubicada en las inmediaciones de Logroño, Avanzare se dedica a la fabricación de diversos nanomateriales de alta calidad, entre los cuales se encuentra el grafeno. El plan de negocio está enfocado hacia el sector de los materiales compuestos y recubrimientos.

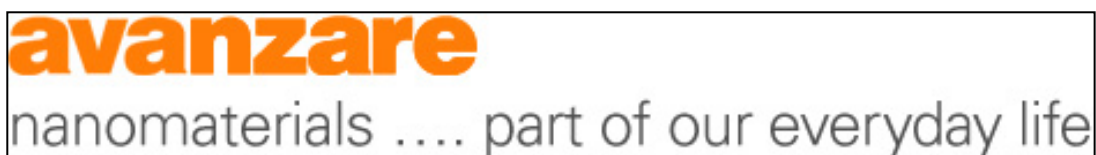


Figura 3.23: Logotipo de Avanzare. (Fuente: Avanzare.)

Producen diversos materiales compuestos que contienen grafeno; los métodos de fabricación están basados en la exfoliación química y la reducción de óxido de grafeno, aunque varían según se busque obtener un polímero con óxido de grafeno como aditivo, o grafeno con nanopartículas de otras moléculas. También comercializa grafeno de dos calidades (según el número de capas de grafeno de las hojuelas), para ser utilizado como aditivo en materiales compuestos, recubrimientos, pinturas, y resinas. Los precios de venta de grafeno de esta empresa se encuentran listados en el anexo A.2.

- Graphenea: Es una importante empresa a nivel mundial, especializada en la producción de grafeno por deposición química de vapor sobre cobre, y su posterior transferencia a otros sustratos. Su planta de producción en San Sebastián tiene una capacidad de 150 mil  $\text{cm}^2/\text{año}$ . Entre sus clientes se encuentran universidades, laboratorios e importantes industrias del sector electrónico.



*Figura 3.24: Logotipo de Graphenea. (Fuente: Graphenea.)*

Comercializan distintas presentaciones de grafeno: tanto en láminas sobre sustratos variados (como cobre, polietileno, cuarzo,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , entre otros), como suspensiones de óxido de grafeno. El anexo A.3 recoge los precios de los productos de Graphenea.

## 4. Propuesta de planta de producción

### 4.1. Comparativa de procesos

Se ha decidido comparar los distintos métodos de fabricación de grafeno según los criterios que se presentan en el apartado 4.1.1. Se comparan de forma cuantitativa mediante un sistema de puntuaciones, pero también se hará un análisis cualitativo de la elección (esto se verá reflejado en el apartado 4.1.3). Teniendo en cuenta los continuos avances tecnológicos que se producen en la actualidad en relación con el tema de estudio, así como la incertidumbre sobre el futuro mercantil del sector, esta comparación se llevará a cabo entre las variantes más representativas de los siguientes métodos:

- Exfoliación mecánica.
- Exfoliación química.
- Reducción de óxido de grafeno.
- Deposición química de vapor.
- Crecimiento epitaxial sobre SiC.

#### 4.1.1. Criterios de comparación

En primer lugar, algunos de los criterios a evaluar se refieren a la calidad del producto final:

- Dimensión: Se refiere al tamaño medio de las muestras de grafeno (la dimensión más grande). Algunas aplicaciones requieren superficies de grafeno de mayor tamaño, mientras que otras pueden utilizar hojuelas de superficie reducida.
- Tamaño de grano: El tamaño de los granos cristalinos es una forma de medir la cristalinidad de la estructura. Un mayor tamaño de grano implica una mayor conductividad eléctrica (pues los bordes de grano impiden el movimiento de los electrones), pero un menor tamaño de grano aumenta la resistencia mecánica del material (los bordes de grano impiden el movimiento de las dislocaciones).
- Número de capas: Es una medida de la homogeneidad del material fabricado. El producto puede presentar una única capa de grafeno, o varias. Si bien hay aplicaciones en las que no es necesaria la utilización de grafeno monocapa, una alta variabilidad de este número implica variabilidad de las propiedades (lo que es indeseable).
- Movilidad electrónica: Se trata de una de las características más relevantes, puesto que muchas de las aplicaciones del grafeno se encuentran en ámbitos relacionados



con la electrónica. En principio, se considerará mejor un producto final con mayor movilidad electrónica; no obstante, se tendrá en cuenta que no todas las aplicaciones requieren de esta propiedad (como, por ejemplo, aplicaciones mecánicas). Se compara la movilidad electrónica a temperatura ambiente.

Respecto el método de fabricación, se considerará lo siguiente:

- Precursor: Se valorará también el precursor utilizado en cada método de producción (si bien hay distintas posibilidades, se lista el más significativo). Los distintos precursores tienen características muy diferentes entre ellos.
- Temperatura de proceso: Algunos de los procesos comparados necesitan altas temperaturas en algunas de sus fases. Se tomará en cuenta que esto podría tener implicaciones en la propuesta presentada.
- Escalabilidad: En base al estado actual de la tecnología, se han valorado los distintos métodos de fabricación según su posible escalabilidad (es decir, poderse replicar a una escala industrial). Si bien la propuesta de planta piloto tendría una producción inicial limitada, el hecho de partir de un proceso actualmente escalable facilitaría el aumento del volumen de fabricación.
- Transferencia: Se indica si el proceso requiere de una fase de transferencia del grafeno producido a un sustrato determinado. Se recuerda que para algunas aplicaciones es necesario, por ejemplo, un sustrato aislante. Es relevante comparar los diferentes métodos según este criterio ya que la fase de transferencia puede inducir defectos en el producto.

En base a la información de mercado se tomarán en cuenta estos criterios:

- Aplicaciones: Se listan para cada proceso los distintos grupos de aplicaciones que potencialmente podría cubrir. Así pues, se considerará la clasificación de aplicaciones propuesta en el apartado 3.6.2.
- Mercado abarcable: Para cada proceso de producción, se suman las cuotas de mercado actuales de los campos de aplicaciones que cubra (éstas han sido asignadas en el apartado 3.6.2). Se buscará cubrir la mayor cuota de mercado posible, aunque también se valorará el posicionamiento hacia mercados reducidos pero de mayor valor agregado.

#### 4.1.2. Análisis multicriterio

	Producto final				Proceso				Información de mercado	
	Dimensión (mm)	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )	Número de capas	Movilidad electrónica ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Precursor	Temperatura de proceso ( $^{\circ}\text{C}$ )	Escalabilidad	Transferencia	Aplicaciones	Mercado abarcable (%)
<b>Exfoliación mecánica</b>	> 1	> 1000	1 – 10	> $2 \cdot 10^5$	Grafito (HOPG)	-	No	Si	Investigación	55,2
<b>Exfoliación química</b>	Micras (infinita como lámina de hojuelas solapadas)	$\leq 0,1$	1 – 2	100 (para lámina de hojuelas solapadas)	Grafito	-	Si	Si	Materiales compuestos, recubrimientos, almacenamiento de energía, biomedicina.	21
<b>Reducción de óxido de grafeno</b>	Micras (infinita como lámina de hojuelas solapadas)	$\sim 100$	1 – 2	1 (para lámina de hojuelas solapadas)	Óxido de grafito	100 (reducción química)	Si	Si	Materiales compuestos, recubrimientos, almacenamiento de energía, biomedicina.	21
<b>Deposición química de vapor</b>	$\sim 1000$	1000	1	10000	$\text{CH}_4$	1000	Si	Si	Electrónica, fotónica, generación de energía, sensores, biomedicina.	23,7
<b>Crecimiento epitaxial sobre SiC</b>	100	50	1 – 4	10000	SiC	1500	Aún no	No	Electrónica, fotónica.	13

Tabla 4.1: Comparación los diferentes procesos de producción de grafeno según distintos criterios. [19,20,21,22,23,24]

Para evaluar numéricamente las distintas alternativas se ha utilizado el sistema de puntuación que se presenta a continuación:

$$Puntuación_i = \sum_{j=1}^{10} C_j \times X_{ij} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

$i$  : índice del proceso de producción

$j$  : índice del criterio de comparación

$C_j$  : peso del criterio de comparación  $j$

$X_{ij}$  : puntuación entre 1 y 4 obtenida por el proceso  $i$  para el criterio  $j$

Cada criterio se ha puntuado, a partir de la información de la tabla 4.1, con valores enteros entre 1 y 4, de forma que 1 es el peor valor posible y 4 el mejor. Cabe añadir que el anejo B.1 recoge las distintas ponderaciones que se han dado a los criterios de comparación, dando prioridad a la calidad mostrada por el grafeno producido por cada alternativa, a la escalabilidad del método de fabricación, y a la información de mercado. En cada caso se incluye una justificación del coeficiente elegido. Por otra parte, las puntuaciones individuales de cada uno de los criterios, para cada método de fabricación, se incluyen en el anejo B.2.

Los resultados obtenidos se pueden comprobar de forma gráfica en la siguiente figura:

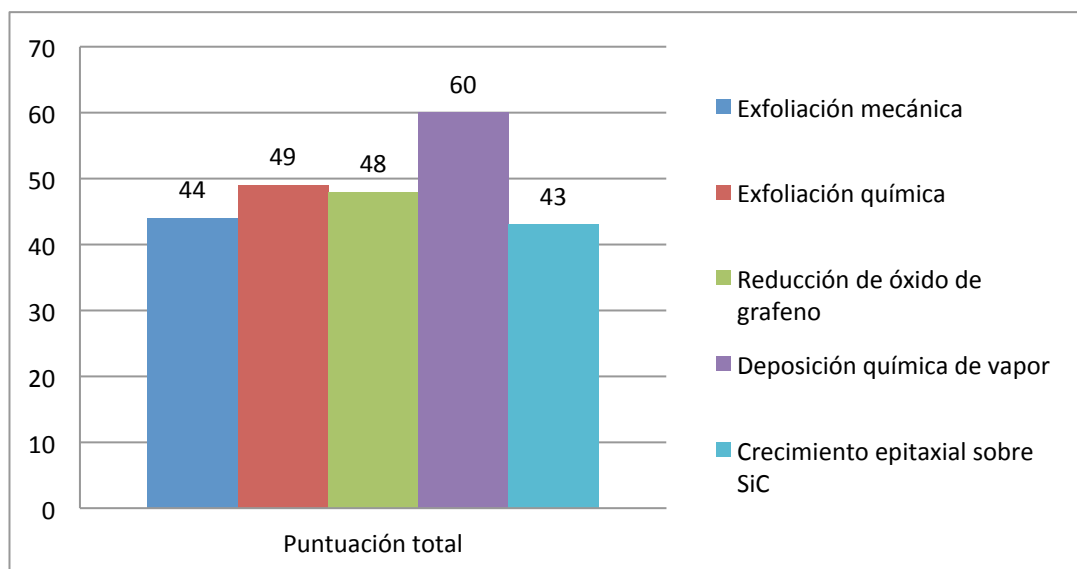


Figura 4.1: Puntuaciones totales obtenidas por los distintos procesos de producción que se han comparado.

### 4.1.3. Elección

Se ha elegido como método de fabricación de la propuesta la deposición química de vapor sobre un sustrato de cobre. Por una parte se ha tenido en cuenta el resultado de las puntuaciones obtenidas en el apartado anterior, pero también se ha querido justificar la elección de forma cualitativa. Esto se explica a continuación.

En primer lugar, se han descartado los procesos no escalables, ya que se busca una planta piloto que pueda llevar su volumen de producción hasta valores industrialmente significativos. Se observa que uno de ellos es la exfoliación mecánica, que a pesar de que permite obtener el grafeno de mejor calidad (en cuanto al tamaño de grano y la movilidad electrónica, que dan cuenta de la idoneidad de la estructura cristalina), sólo resulta económicamente conveniente a escalas de producción reducidas. Por este motivo es el método de fabricación ideal para el sector de la investigación. Éste último, si bien es el sector más importante de la demanda actual de grafeno, podría verse reducido medida que avanzan los estudios teóricos. Respecto al crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio, no sólo se ha descartado por su poca escalabilidad actual, sino también por ofrecer un producto de peor calidad que, por ejemplo, la deposición química de vapor. Por otra parte, se estima que la cuota de mercado para la cual está mejor posicionado es menor que la de los demás procesos. Esta decisión también es justificable si se analiza el coste del precursor, el cual es muy elevado. El anejo A.4 sugiere que los costes de producción por crecimiento epitaxial sobre SiC son mayores que los de la deposición química de vapor, y se prevé que esta diferencia aumente en el futuro.

En segundo lugar, la exfoliación química y la reducción de óxido de grafeno utilizan tecnologías que ya existen en la industria, y son por ello procesos escalables. Sin embargo, la calidad del producto no les permite acceder a aplicaciones electrónicas o fotónicas (uno de los factores que afecta su calidad es el número de impurezas en el producto final debidas a las reacciones químicas necesarias en el proceso), que son los mercados de mayor importancia, en relación a las distintas aplicaciones del grafeno. Estos dos procesos son muy utilizados para la elaboración de materiales compuestos; no obstante como refuerzo mecánico el grafeno compite directamente con la tecnología de la fibra de carbono, actualmente muy desarrollada.

La deposición química de vapor también utiliza tecnología ya disponible en la industria. Se debe añadir que entre los inconvenientes de este proceso se encuentran la alta temperatura necesaria en el proceso (alrededor de 1000°C); la necesidad de una etapa de transferencia a otros sustratos si se requiere (se recuerda que el grafeno se forma sobre una lámina de cobre, lo cual no siempre es deseable); el alto coste del cobre utilizado como sustrato. Además, al producirse superficies de grafeno y no hojuelas, el producto no será relevante para su utilización en materiales compuestos y recubrimientos.

## 4.2. Normativa aplicable

### 4.2.1. Normativa europea

Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. (DOUE 135 de 30/05/1991, p. 40/52.)

Directiva 98/15/CE de la Comisión de 27 de febrero de 1998 por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE del Consejo en relación con determinados requisitos establecidos en su anexo I. (DOUE 67 de 07/03/1998, p. 29/30.)

Directiva 98/83/CE del Consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. (DOUE 330 de 05/12/1998, p. 32/54.)

Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. (DOUE 327 de 22/12/2000, p. 1/73.)

Directiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales. (DOUE 143 de 30/04/2004, p. 56/75.)

Reglamento (CE) 166/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de enero de 2006, relativo al establecimiento de un registro europeo de emisiones y transferencias de contaminantes y por el que se modifican las Directivas 91/689/CEE y 96/61/CE del Consejo. (DOUE 33 de 04/02/2006, p. 1/17.)

Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. (DOUE 152 de 11/6/2008.)

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. (DOUE 312 de 22/11/2008, p. 3/30.)

Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación). (DOUE 334 de 17/12/2010, p. 17/119.)

Directiva 2011/92/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de diciembre de 2011, relativa a la evaluación de las repercusiones de determinados proyectos públicos y privados sobre el medio ambiente. (DOUE 26 de 28/01/2012, p. 1/21.)

#### 4.2.2. Normativa estatal

Ley 31/1995, de 8 de noviembre de prevención de riesgos laborales (BOE 269, 10/11/1995).

Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las Normas Aplicables al Tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas. Transposición al derecho interno español de la Directiva 91/271/CE. (BOE 312, 30/12/1995.)

Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas. (BOE 77, 29/3/1996.)

Real Decreto 486/1997, de 14 de abril, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud en los lugares de trabajo. (BOE 97, 23/4/97.)

Real Decreto 773/1997, de 30 de mayo, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de equipos de protección individual. (BOE 140, 12/06/1997.)

Real Decreto 1215/1997, de 18 de julio, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud para la utilización por los trabajadores de los equipos de trabajo. (BOE 188, 07/08/1997.)

Ley 38/1999, de 5 de noviembre, de Ordenación de la Edificación. (BOE 266, 6/11/99.)

Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. (BOE 176, 24/7/2001.)

Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. (BOE 157, 02/07/2002.)

Real Decreto 842/2002, de 2 de agosto, por el que se aprueba el Reglamento electrotécnico para baja tensión. (BOE 224, 18/9/2002.)

Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (BOE 45, 21/02/2003.)

Real Decreto 2267/2004, de 3 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento de seguridad contra incendios en los establecimientos industriales. (BOE 303, 17/12/2004.)

Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. (BOE 15, 18/1/2005.)

Real Decreto 314/2006, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación. (BOE 74, 28/03/2006.)

Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas. (BOE 96, 21/4/2007.)

Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. (BOE 275, 16/11/2007.)

Real Decreto 100/2011, de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación. (BOE 25, 29/1/2011.)

Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Transposición al derecho interno español de la Directiva 2008/50/CE. (BOE 25, 29/1/2011.)

Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Transposición al derecho interno español de la Directiva 2008/98/CE. (BOE 181, 29/7/2011.)

Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. (BOE 140, 12/6/2013.)

Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. (BOE 251, 19/10/2013.)

Ley 21/2013, de 9 de diciembre, de evaluación ambiental. Transposición al derecho interno español de la Directiva 2011/92/UE y de la Directiva 2001/42/CE. (BOE 296, 11/12/2013.)

### 4.3. Descripción técnica de la planta

Respecto la propuesta que se presenta en este apartado se destacan dos puntos importantes. En primer lugar, debido a que todavía se desconoce con exactitud el efecto de los distintos parámetros que rigen la deposición química de vapor relativa a la producción de grafeno, se ha hecho una elección en base a los resultados experimentales obtenidos con una variante determinada. En segundo lugar, por tratarse de una planta piloto se ha decidido evitar un método de producción continuo, ya que esto no permitiría suficiente flexibilidad en caso de que en el futuro se quiera modificar alguna de las variables del proceso.

#### 4.3.1. Descripción del proceso

El método de fabricación que se propone a continuación está basado en el presentado por Bae et al. <sup>[25]</sup>, por su simplicidad y la alta calidad del producto final. Además, posibilita la fabricación de grandes superficies de grafeno. Está dividido en varias fases, siendo las principales: el tratamiento del sustrato (limpieza y recocido), la propia deposición del carbono, el corte de la superficie, y la transferencia a otro sustrato. Aunque no se han incluido como parte del proceso, se prevén una etapa de calibrado y una caracterización del producto (es decir, un control de calidad), ésta última para comprobar la calidad y reproducibilidad del grafeno fabricado.

Como sustrato se utilizarán láminas flexibles de cobre, de grosor 25  $\mu\text{m}$ . El cobre presenta una baja solubilidad de carbono (0,008% en peso a 1084°C, como se puede apreciar en el anejo A.5), por lo que la deposición química de vapor sería un proceso superficial; una consecuencia de esto es que el proceso es autoinhibido: cuando los átomos de carbono depositados sobre el sustrato ocupan la totalidad de la superficie, no se producen más deposiciones. También es un buen catalizador para distintas formas alotrópicas de carbono, y es más propicio para la formación de grafeno monocapa que, por ejemplo, el níquel. Además, se ha determinado que al tratarse de un proceso superficial, el grosor del sustrato de cobre no tiene implicaciones en la calidad final de grafeno. <sup>[26]</sup> De esta forma, el crecimiento de grafeno no está limitado a sustratos rígidos, lo que permite optimizar la posición de la lámina dentro del reactor, como se explicará más adelante. La flexibilidad del sustrato de cobre permite, en consecuencia, obtener mayores superficies de grafeno y de mayor homogeneidad. También facilita en gran medida la etapa de transferencia.

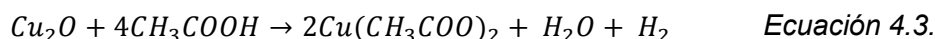
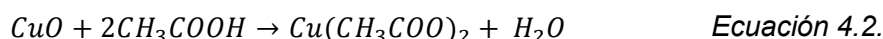
Por otra parte, las dimensiones de la superficie del sustrato están limitadas únicamente por el tamaño del reactor que se utilice. El método de fabricación es válido para distintas medidas del sustrato, si bien los parámetros que se presentan han sido optimizados para la producción de grafeno sobre láminas de cobre de superficie aproximada 60 cm x 50 cm. Se



ha decidido, por tanto, utilizar láminas de estas medidas para la producción; si luego se requiere de una superficie específica de grafeno, se recurrirá a una etapa de corte.

Respecto las fases referentes al tratamiento del sustrato, se recuerda que la deposición química de vapor es un proceso muy sensible a las condiciones iniciales, siendo la calidad de las láminas de cobre una de ellas. Si bien aún no están del todo claros los mecanismos que ocurren con el uso de este sustrato, se ha comprobado experimentalmente que una mejor calidad lleva a una mejor calidad del grafeno producido (el anejo A.6 da cuenta de ello). Se trabajará por tanto con materiales de alta pureza.

1. Limpieza del sustrato: En primer lugar se busca eliminar las posibles impurezas presentes en las láminas de cobre. Por este motivo se ha decidido tratarlas con varios solventes. Éstos se dispondrán en diversas cubetas de laboratorio, de medidas suficientemente grandes como para sumergir completamente las láminas. Se seguirá un orden propuesto experimentalmente, que ha demostrado una influencia positiva en la calidad del grafeno final.<sup>[27]</sup> Sin embargo, se ha decidido prescindir del uso de ácido nítrico por motivos de toxicidad (la reacción con el cobre produciría dióxido de nitrógeno), y utilizar ácido acético para eliminar impurezas, que también es efectivo<sup>[28]</sup>:
  - a. Ácido acético: Se utiliza para eliminar óxidos nativos presentes en la superficie de la lámina de cobre. (Se arguye que los óxidos disminuyen la actividad catalítica del sustrato durante la reacción.) Se sumergirán las láminas en ácido acético durante 10 minutos. Las ecuaciones 4.2 y 4.3 muestran la reducción de óxidos de cobre utilizando ácido acético:



- b. Agua desionizada: Las láminas se sumergirán luego en agua desionizada, para lavarlas de los restos que puedan quedar de la cubeta anterior. Es un paso muy importante, ya que cualquier impureza en la superficie podría afectar al crecimiento del grafeno, en la fase de deposición. Cada lámina se sumergirá brevemente, durante 10 segundos.
  - c. Acetona: Es un solvente empleado de forma extendida en la industria, ya que disuelve la mayoría de los compuestos orgánicos y no es tóxico. Inmersión de la lámina durante 10 segundos.

- d. Alcohol isopropílico: La función del alcohol isopropílico es disolver los residuos de acetona y de agua desionizada que puedan quedar en el sustrato. Inmersión de la lámina durante 10 segundos.

Finalmente se eliminan los posibles residuos de solvente con nitrógeno ( $N_2$ ) comprimido, un gas poco reactivo muy utilizado en la limpieza de equipos ópticos, entre otros. Cabe añadir que el traslado entre las cubetas de solventes se realizará manualmente, con la ayuda de utensilios de laboratorio, como pinzas, y siempre bajo las medidas de seguridad pertinentes.

2. Recocido del sustrato: Se realiza este tratamiento térmico del sustrato para aumentar el tamaño de los granos cristalinos, desde unos cuantos micrómetros hasta  $\sim 100 \mu\text{m}$ ; esto conduce a una reducción de los bordes de grano, que pueden considerarse un defecto superficial, y por tanto mejorará la calidad del grafeno. Para ello, se inserta la lámina de cobre en el reactor, por el que se hace pasar un flujo constante de  $H_2$  (flujo de  $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min}$  en condiciones estándar), a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  y a una presión cercana a  $0,12 \text{ mbar}$ . Este proceso de recocido se lleva a cabo durante 30 minutos, sin variar los distintos parámetros mencionados. Se debe añadir que la función del flujo de hidrógeno contribuye a la limpieza de impurezas y óxidos nativos que se hayan podido formar en la superficie del cobre.
3. Deposición del carbono: Después del recocido, se hace fluir una mezcla de metano ( $CH_4$ , como precursor de átomos de carbono) e hidrógeno durante 30 minutos, a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  y a una presión de  $2,133 \text{ mbar}$  (una baja presión inhibe reacciones no deseadas en fase gaseosa, y también asiste en la producción de láminas de grafeno más homogéneas). Los flujos de gas utilizados serán los siguientes:  $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min}$  para el metano, y  $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min}$  para el hidrógeno (medidas en condiciones estándar). Una vez transcurrido el tiempo indicado, se enfría hasta temperatura ambiente rápidamente (el experimento en el cual se ha inspirado esta propuesta propone un ritmo de enfriamiento de  $10^\circ\text{C/s}$ ), manteniendo el flujo de hidrógeno y una presión aproximada de  $0,12 \text{ mbar}$ . El enfriamiento rápido impide que el grafeno se reorganice en forma de grafito. Esta etapa se lleva a cabo en el reactor de deposición química de vapor, al que se alimenta con los gases necesarios. Las entradas de los gases están reguladas para adecuar los flujos a las necesidades del proceso. Válvulas de control y bombas de vacío ayudan a regular la presión interior, y con una bomba en la salida se realiza la extracción de gases. La figura 4.2 muestra un esquema típico de uno de estos sistemas:

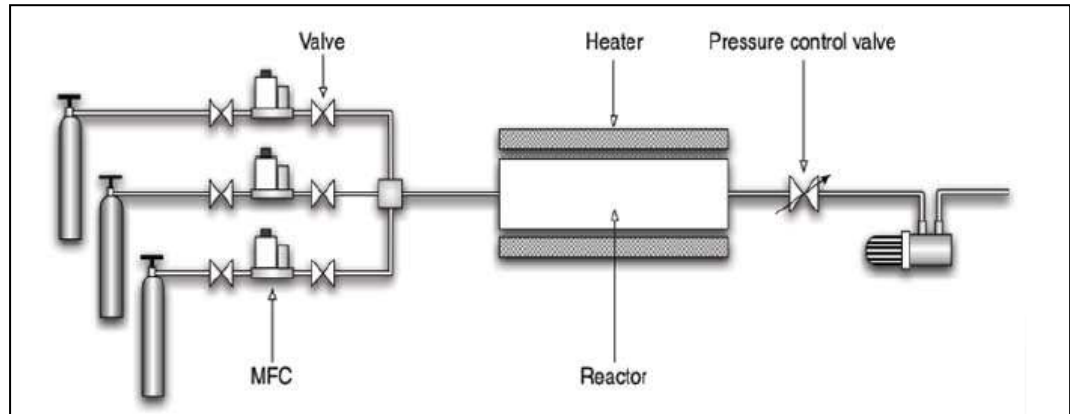
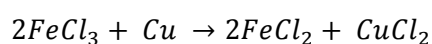


Figura 4.2: Esquema de un sistema de deposición química de vapor. Se observa la entrada de los gases utilizados, regulada por válvulas, a un reactor. La salida permite extraer los gases residuales, así como controlar la presión interior. <sup>[29]</sup>

4. Corte: Si bien las láminas de grafeno producidas tienen una superficie determinada, se puede recurrir a una etapa de corte para adecuar las medidas a las peticiones del cliente. La flexibilidad del sustrato de cobre hace que se trate de un procedimiento simple, que se llevará a cabo con un instrumento de corte de precisión. Se ha decidido utilizar en este caso un equipo manual, ya que permitirá mayor flexibilidad a la hora de cortar los sustratos. Esto contribuirá a su vez a una menor generación de residuos.
5. Transferencia: En primer lugar, se coloca un adhesivo térmico sobre la superficie de la lámina de cobre donde se ha depositado el grafeno. Esto se lleva a cabo con una prensa de rodillos (en inglés, *nip rolls*), aplicando una presión de 0,2 MPa. (El adhesivo utilizado actúa de manera normal a temperatura ambiente, pero si se calienta a una cierta temperatura límite, resulta muy fácil de separar. Además, no daña el sustrato final donde se colocará el grafeno. Se propone el uso de adhesivo térmico de la marca japonesa Nitto Denko Corporation, cuyo comportamiento se ilustra en el anejo A.7.) El siguiente paso consiste en remover el sustrato de cobre con un baño de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), un compuesto utilizado ampliamente en el campo de la electrónica. Para asegurarnos que se elimina todo el cobre, se ha decidido prolongar el baño durante 30 minutos, en vista de otros resultados experimentales. <sup>[30,31]</sup> La reacción que ayuda a eliminar el cobre es la siguiente:



Ecuación 4.4.

Una vez se ha removido el cobre, el grafeno permanece en la superficie del adhesivo térmico; este conjunto se lava en una cubeta de agua desionizada, con el fin de deshacerse de los residuos de la reacción anterior. La transferencia al sustrato final se realiza con una prensa de rodillos bajo una calefacción moderada (90-120°C), permitiendo la fácil liberación del adhesivo así como un ritmo de transferencia de 150 a 200 mm/min. [25] Se ha decidido comercializar grafeno, además de aquel sobre láminas de cobre, en sustratos aislantes de tereftalato de polietileno (PET) y de SiO<sub>2</sub>/Si, ya que así podrán ser utilizados en componentes electrónicos, como electrodos transparentes o estructuras MOS (*metal-oxide-semiconductor*).

6. Almacenamiento: Las superficies de grafeno sobre el sustrato final se almacenarán en cajas de plástico, adaptadas en la medida de lo posible al tamaño del producto. Se añadirá una protección de espuma de polietileno para minimizar posibles daños por golpes. Estos recursos se adquirirán a un servicio externo. No se prevé ninguna otra medida para el correcto almacenamiento del producto, pues no se ha reportado ningún tipo de descomposición del grafeno.

Es importante comentar que el proceso de deposición química de vapor es muy sensible a las distintas condiciones de las etapas (presión, temperatura, flujos de gas, entre otras). Por ello, y ante los posibles errores humanos y de la maquinaria utilizada, se prevé una fase de calibrado del proceso, en la que se evaluarían muestras de grafeno fabricadas a partir de las condiciones propuestas. Estas condiciones se podrían variar según se requiera, para conseguir la calidad de producto buscada.

La caracterización o control de calidad del grafeno fabricado se llevaría a cabo a través de distintos métodos, como la microscopía óptica (que permitiría analizar las propiedades ópticas del grafeno) o la electrónica (para la caracterización estructural del producto), para muestras representativas. La espectroscopia Raman, en la que se analiza la dispersión inelástica de un haz de luz que impacta sobre la muestra, también sería de utilidad. Se ha decidido recurrir para este control de calidad a un laboratorio externo, por el elevado coste y poco uso que se daría a los equipos necesarios.

### 4.3.2. Capacidad de producción

Se ha estimado una capacidad de producción nominal considerando lo siguiente:

- Número de reactores: Se ha elegido utilizar un único sistema de deposición química de vapor, por su elevado coste. La duración del proceso de producción, y por ende, la capacidad de la planta piloto, estarán limitadas por esta decisión.
- Tiempo de ciclo: Para las láminas de cobre que se utilizarán como sustrato (de superficie 3000 cm<sup>2</sup>), el tiempo total de proceso se estima en 100 minutos. Este valor podría verse reducido, al considerarse que algunas fases pueden realizarse en paralelo (por ejemplo, el enfriamiento y la limpieza de un nuevo sustrato). Se ha tenido en cuenta una etapa de purga con gas inerte (en este caso, nitrógeno) de las vías, al finalizar cada ciclo.

Etapa	Tiempo estimado (min)
Limpieza del sustrato	13
Recocido	50
Deposición química	30
Enfriamiento	2
Purga	5
<b>Total</b>	<b>100</b>

*Tabla 4.2: Tiempo estimado de ciclo, dividido por etapas. Únicamente se han considerado las etapas imprescindibles para la fabricación de grafeno. Se han considerado 50 minutos en la etapa de recocido por el tiempo que tarda el reactor en llevar la presión y temperatura interiores a los valores requeridos.*

- Días laborables: Se han considerado 250 días laborables al año, así como 8 horas al día disponibles para la producción. En base a esto último, se podrán llevar a cabo, aproximadamente, 5 ciclos diarios.

Por tanto, la capacidad de producción de esta planta piloto se ha estimado en **375 m<sup>2</sup>/año** de grafeno sobre un sustrato de cobre. (Se recuerda que no se han considerado las etapas de corte, transferencia a otros sustratos, o almacenamiento, si bien éstas se podrían realizar en paralelo.) Sin embargo, esta capacidad podría aumentar con la ampliación de horarios de producción, estableciendo, por ejemplo, otro turno de trabajo.

### 4.3.3. Diagrama de flujo

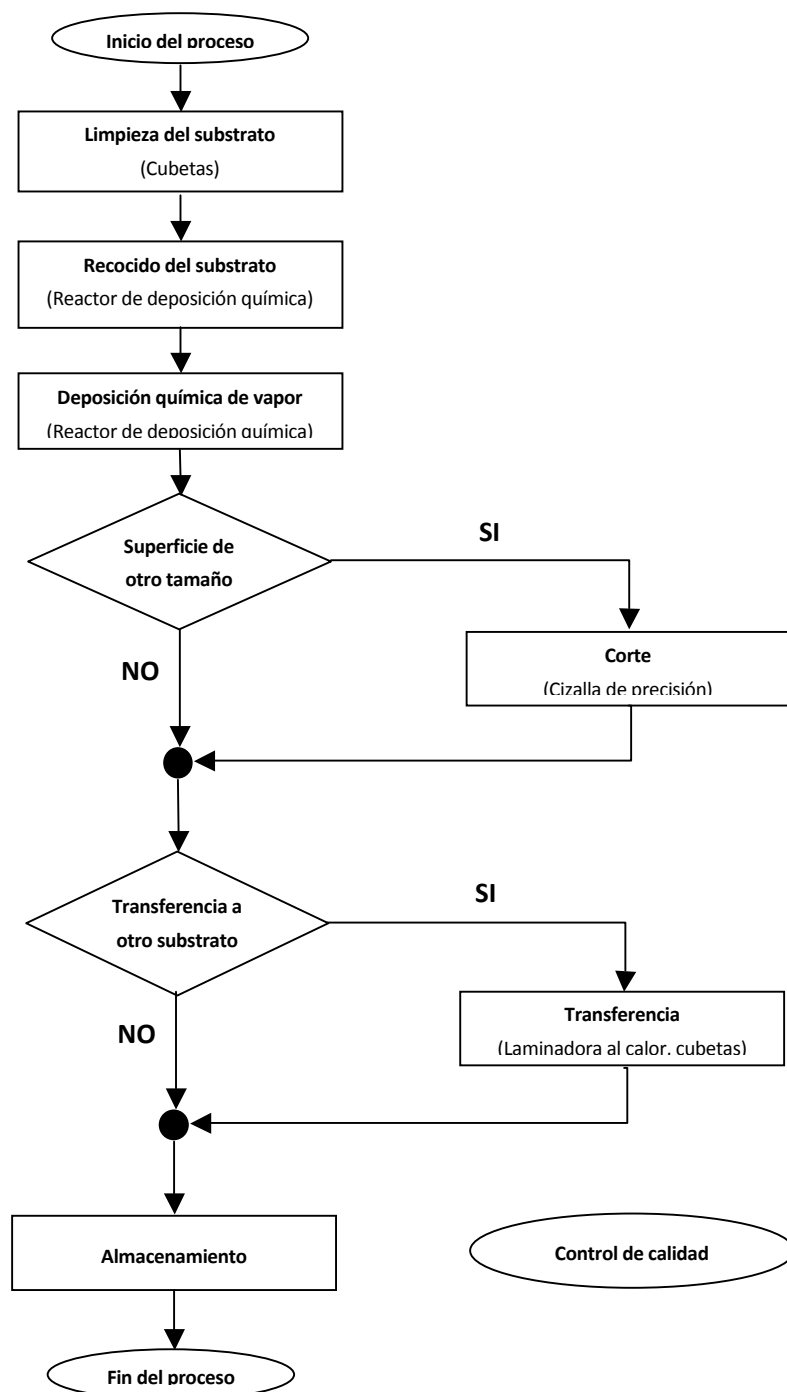


Figura 4.3: Diagrama de flujo del proceso de producción propuesto.

#### 4.3.4. Maquinaria

La maquinaria elegida para la planta piloto debe ser capaz, en condiciones nominales, de cumplir con el proceso de producción que se ha propuesto. Se ha decidido recurrir a la compra de la maquinaria a empresas externas, pues se ha considerado que la fabricación propia implicaría una mayor inversión de tiempo y dinero. A continuación se presentan los equipos más relevantes del proceso, y una elección justificada entre los disponibles en el mercado. (En lo que respecta a la compatibilidad del proceso con los equipos seleccionados, se amplía la información en el anejo C.1.)

- Reactor de deposición química: Se trata del dispositivo que gracias a una cierta temperatura, permite la disociación del precursor gaseoso entrante (en este caso, metano) y su deposición sobre un sustrato determinado. Para el proceso propuesto se requiere un reactor de dimensiones suficientes para el sustrato propuesto, que además pueda trabajar a bajas presiones y que permita alcanzar los 1000°C necesarios. También debe permitir la entrada simultánea de los dos gases que se utilizarán ( $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$ ). Otro de los puntos importantes del proceso propuesto es la posición que ocupará el sustrato (se recuerda que el sustrato de cobre es muy delgado y, por tanto, flexible) dentro del reactor. El anejo A.8 recoge las características de los distintos modelos que se han considerado para la planta piloto; si bien ninguno de los modelos se adapta perfectamente a las necesidades, todos los fabricantes ofrecen la personalización de los equipos. Por ello se ha elegido como equipo de base el modelo planarGROW-6E del fabricante planarTECH:



Figura 4.4: Reactor de deposición química planarGROW-6E instalado en la empresa Graphene Platform (Japón). (Fuente: Y. Jaret Lee, planarTECH.)<sup>[32]</sup>

Se trata de un equipo que permite, a partir de un control por ordenador, la regulación de la entrada de gases, de la presión y de la temperatura dentro del reactor. Sus características básicas son las siguientes:

Cámara	Entrada de gas	Control de presión	Unidad de control	Seguridad y refrigeración	Dimensiones y requerimientos
-Tubo de cuarzo (diámetro 6"). -Volumen del horno (largo x alto x ancho): 500 x 500 x 350 (en mm). -Calentador: filamento Kanthal con molde de lana de vidrio. -Temperatura máxima: 1450°C. -Termopar: Tipo K (diámetro interno de 6,5 mm). -Zona de calentamiento única ( $\phi$ 100 x 350 mm). -Compuerta manual.	-Tres controladores de flujo másico (Celerity TN2900) para: hidrógeno (máximo 100 sccm), metano (máximo 200 sccm), argón (máximo 1000 sccm). -Entrada adicional para un cuarto gas. -Tuberías de acero inoxidable. -Cinco válvulas de diafragma.	-Sistemas de medición y regulación ATOVAC. -Controlador de presión y flujo GPC3000. -Bomba rotativa WS Automa W2V60 (600 litros/min). -Presión mínima: $5 \cdot 10^{-4}$ torr	-Ordenador integrado (MS Windows XP Pro, Intel 3.0 GHz Core2Duo, 2GB RAM). -Controlador lógico programable con interfaz para el software instalado (National Instruments LabVIEW Interface). -Monitor Samsung E1920R de 19".	-Enfriamiento por agua. -Sistema de alarmas y señalización de errores.	-Dimensiones: 1750 mm x 1600 mm x 750 mm. -Masa: 200 kg (aproximado). -Requerimientos eléctricos: 220V, 50/60 Hz, trifásico, 30A. -Requerimientos adicionales: Aire ( $4-5 \text{ kgf/cm}^2$ , tubo de $\frac{1}{4}$ "), agua ( $2-3 \text{ kgf/cm}^2$ , tubo de $\frac{1}{2}$ ").

*Tabla 4.3: Especificaciones básicas del reactor de deposición química planar GROW-6E. (Fuente: Y. Jaret Lee, planarTECH.)<sup>[32]</sup>*

A partir de este modelo estándar, se requerirán las siguientes modificaciones para ajustar el reactor a nuestros requerimientos:

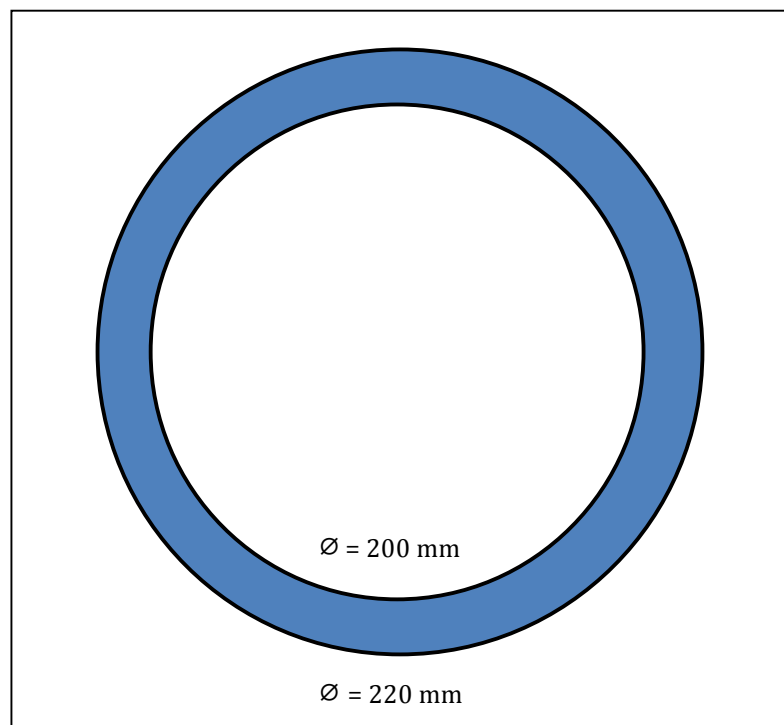
- a. Tubo del reactor: Se implementará una cámara de doble tubo de cuarzo, de diámetro mayor al propuesto por el fabricante. En primer lugar, los tubos de cuarzo (hechos de 99%  $\text{SiO}_2$ ) tienen una buena resistencia al impacto térmico y un bajo coeficiente de expansión térmico. En segundo lugar, se dispondrán los



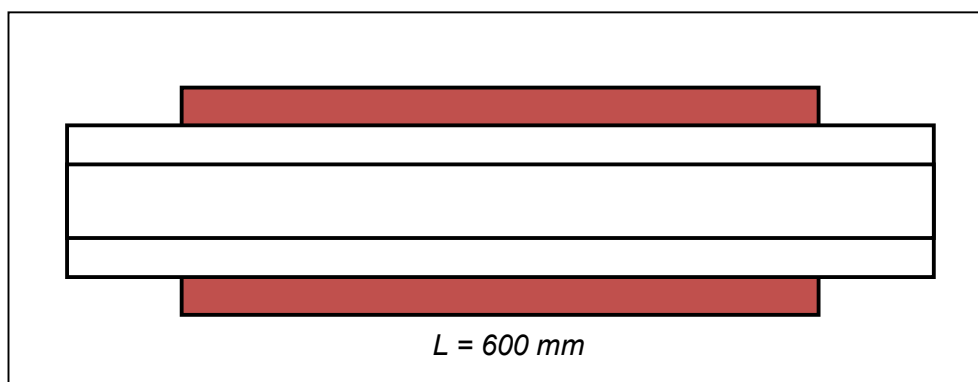
dos tubos de cuarzo, concéntricos, de forma que el gas fluya únicamente entre ellos. El substrato se envolverá al tubo de menor tamaño; de esta forma se conseguirá aprovechar tanto el espacio interior de la cámara como la homogeneidad radial de la temperatura que asegura el fabricante. Se propone, por tanto, un tubo interior de diámetro 200 mm, lo que permitirá dar cabida a la totalidad del substrato. (Como diámetro del tubo exterior se propone 220 mm.) Tanto para colocar la lámina de cobre como para extraerla, el tubo interior se deberá sacar manualmente del reactor.

- b. Zona de calentamiento: Se ampliará para permitir que la lámina de cobre se pueda encontrar, completamente, dentro de una zona de igual temperatura. Por ello se ampliará la longitud de la zona de calentamiento hasta 600 mm. (Se tiene en cuenta que esto puede conllevar a un aumento de las dimensiones totales del reactor; sin embargo, para este estudio preliminar, se han conservado las dimensiones del equipo estándar.)

Las figuras que se presentan a continuación clarifican las modificaciones que se proponen:



*Figura 4.5: Sección transversal del doble tubo de cuarzo que se propone para el reactor de deposición química. El tubo interior tendrá un diámetro de 20 cm; el exterior de 22 cm. La zona entre estos dos tubos, señalada en azul, es por la que fluirán los gases.*



*Figura 4.6: Sección longitudinal del reactor. Se señala en rojo la zona de calentamiento, con una longitud requerida de 600 mm para asegurar la homogeneidad de la temperatura en todo el sustrato.*

Es importante destacar que este equipo permite conectar directamente los recipientes de gas de entrada; se propone utilizar botellas que puedan ser transportadas manualmente, con el fin de asegurar una reposición periódica que no requiera grandes disposiciones técnicas. Respecto los gases residuales, que salen a aproximadamente 1000°C, se ha decidido implementar un sistema de adecuación para regular su temperatura y minimizar el impacto ambiental de las posibles emisiones.

Finalmente, se añade que los tubos de cuarzo deberían sustituirse con una cierta periodicidad, pues con el paso del tiempo el cobre que se evapora durante el proceso los mancha (esto puede mermar su calidad).

- Salida de gas: Los gases que salen del reactor se encuentran a temperaturas elevadas y contribuyen al calentamiento global, por lo que es necesaria su adecuación. Para llevar esto a cabo y minimizar su impacto ambiental se ha decidido utilizar un equipo de descomposición de gases de la empresa EBARA, en concreto el modelo G5 que se presenta a continuación. Se trata de un dispositivo que adecúa los gases de salida gracias a una combustión y un posterior enfriamiento mediante las duchas de agua del depurador en húmedo. Este último, además, elimina posibles partículas contaminantes que puedan encontrarse en el gas. Los gases residuales podrán evacuarse mediante un sistema de extracción conectado a la salida de este equipo.



Figura 4.7: Equipo de descomposición de gases G5 de la empresa EBARA. (Fuente: Rudolf Naversnik, EBARA Precision Machinery.)<sup>[33]</sup>

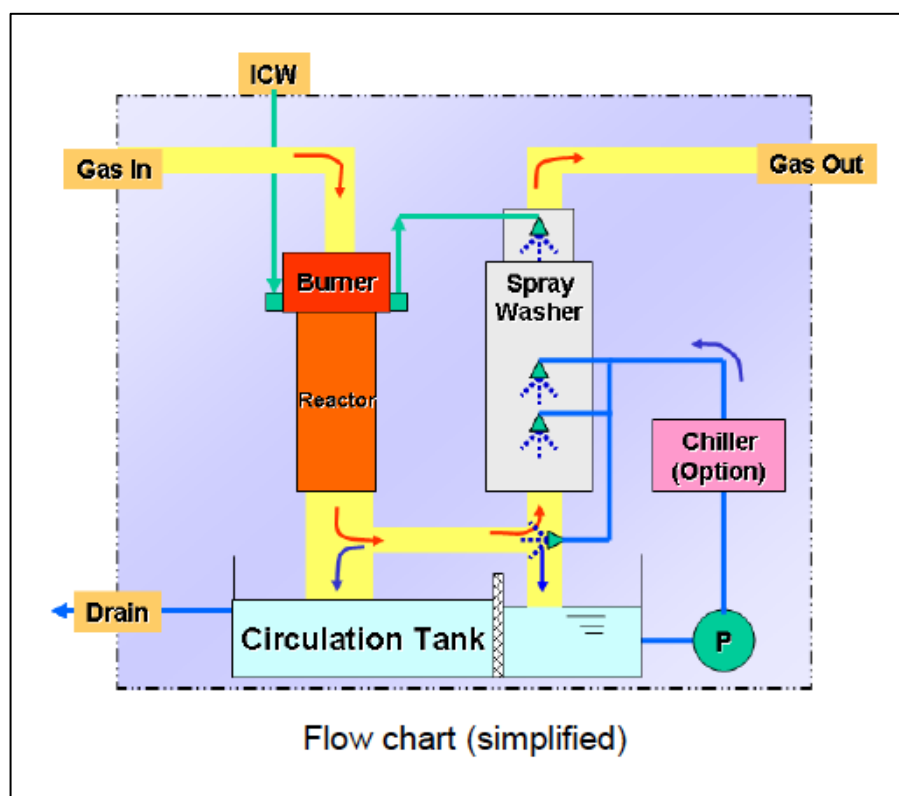


Figura 4.8: Diagrama de flujo del sistema de adecuación de los gases de salida. Se observa un reactor donde se realiza una combustión de los gases, a lo que sigue un depurador húmedo que elimina las partículas contaminantes y enfría el flujo con duchas de agua. (Fuente: Rudolf Naversnik, EBARA Precision Machinery.)<sup>[33]</sup>

Las especificaciones técnicas más importantes de este sistema se recogen en la siguiente tabla:

<b>Flujo máximo de entrada</b>	350 l/min
<b>Puertos de entrada</b>	Hasta 4 puertos de entrada de tipo DN40 KF.
<b>Dimensiones</b>	1200 mm x 650 mm x 1900 mm
<b>Potencia máxima</b>	1,7 kW
<b>Masa</b>	550 kg
<b>Requerimientos</b>	-Combustible: gas natural (13 a 25 l/min) o propano (6 a 11 l/min). -Aire: 100 a 165 l/min. -Oxígeno: 21 a 58 l/min. -Nitrógeno: 13 l/min. -Agua: 10 l/min, y 3 l/min de agua de refrigeración.

*Tabla 4.4: Especificaciones técnicas del sistema G5 de la empresa EBARA. Se observa que el flujo máximo de entrada es compatible con el flujo de salida del reactor de deposición química de vapor. (Fuente: Rudolf Naversnik, EBARA Precision Machinery.)<sup>[33]</sup>*

El combustible (se utilizará metano) y el oxígeno necesarios para la llama y para asegurar una combustión más eficiente se aportarán mediante botellas, del mismo modo que los gases precursores. El aire se suministrará por medio de un compresor de aire acorde con el caudal requerido. El nitrógeno se utiliza como gas de purga del equipo, por lo que se hará fluir una vez haya terminado el proceso; también se administrará a través de botellas. Finalmente, se obtendrá el agua requerida a través del suministro de la instalación.

- Corte de precisión: Como se indicó en un apartado anterior, se ha decidido utilizar un equipo de corte manual. Esto permitirá una gran flexibilidad para ajustarse a las dimensiones del sustrato final, y como consecuencia, un mejor aprovechamiento del grafeno sobre las láminas de cobre. Para esta etapa del proceso se ha elegido una cizalla de guillotina de la empresa Fortex (Abratools S.A.), modelo FTX-1x800-CG. Como se observa a continuación, tiene la capacidad suficiente para cortar las láminas de cobre atendiendo al grosor y al tamaño de la superficie de éstas.

<b>Capacidad de grueso de corte</b>	1 mm
<b>Capacidad de bancada</b>	800 mm
<b>Masa</b>	41 kg
<b>Dimensiones</b>	1120 mm x 300 mm x 740 mm

Tabla 4.5: Especificaciones técnicas de la cizalla de guillotina FTX-1x800-CG de la empresa Fortex (Abratools S.A.). (Fuente: Abratools S.A.)<sup>[34]</sup>



Figura 4.9 Cizalla de guillotina FTX-1x800-CG de Fortex (Abratools S.A.). (Fuente: Abratools S.A.)<sup>[34]</sup>

- Laminadora al calor: Para la etapa de transferencia es necesario un equipo que permita aplicar una cierta presión con el fin de unir el grafeno (sobre el sustrato de cobre) al adhesivo térmico. Luego, con el fin de pasar la capa de grafeno al sustrato final y deshacerse del mismo adhesivo térmico, se deben aplicar una presión y temperatura determinadas. Teniendo en cuenta el pequeño grosor y flexibilidad de las láminas involucradas, las dos operaciones mencionadas pueden llevarse a cabo con una laminadora al calor. Se ha elegido como propuesta el modelo RSL-2702 27”

del fabricante Royal Sovereign, una laminadora diseñada para distintas aplicaciones comerciales y que permite el control de presión y temperatura, además de ajustarse a las necesidades del proceso, como se comprueba a continuación:



Figura 4.10: Laminadora al calor RSL-2702 de la empresa Royal Sovereign. (Fuente: Royal Sovereign.) <sup>[35]</sup>

<b>Ancho de laminado</b>	685 mm
<b>Grosor máximo de sustrato</b>	10 mm
<b>Masa</b>	71 kg
<b>Dimensiones</b>	970 mm x 540 mm x 470 mm
<b>Potencia</b>	1,5 kW
<b>Control de velocidad de laminado</b>	Digital (de 0 a 2,5 m/min)
<b>Control de temperatura</b>	Digital ( de 0 a 150°C)
<b>Control de presión</b>	Manual

Tabla 4.6: Especificaciones técnicas de la laminadora al calor RSL 2702 de la empresa Royal Sovereign. (Fuente: Royal Sovereign.) <sup>[35]</sup>

#### 4.3.5. Ubicación

Como ubicación de la actividad industrial se ha decidido optar por el alquiler de un local que se adecúe a las necesidades de la propuesta. Por este motivo se ha evaluado la posibilidad de implantación en el *Parc Tecnològic del Vallès*, que ofrece espacios modulares para la realización de proyectos tecnológicos. Gracias a una visita guiada se ha obtenido información relativa a los espacios, en cuanto a su superficie, precio, y servicios incluidos; se especifican estos datos en el anejo A.10. A través del Programa de Creación y Consolidación de Empresas de Base Tecnológica, la institución ofrece descuentos sobre el alquiler a compañías de menos de 3 años de antigüedad, de la siguiente forma: 30% durante el primer año de alquiler, 15% durante el segundo y 5% durante el tercero.

Han sido diversos los motivos por los cuales se propone como ubicación de la planta piloto: precio de alquiler competitivo, con atractivos descuentos para empresas de nueva creación; proximidad a una importante vía de acceso, como es la AP-7; proximidad a otros proyectos e instituciones de interés tecnológico, como la *Universitat Autònoma de Barcelona* y el sincrotrón ALBA, además de las empresas ubicadas en el mismo parque. También se ha valorado de forma positiva la gran variedad de servicios incluidos (e.g. salas de reuniones, lavabos, recepción, entre otros) lo que permite concentrar los recursos disponibles en la actividad propuesta.

Finalmente se ha optado por un módulo rectangular de 30,15 m<sup>2</sup>, con el alquiler adicional de uno de los pequeños almacenes que se ofertan (de superficie 11 m<sup>2</sup>, también rectangular), espacios para los cuales se propone, en el siguiente apartado, una cierta distribución interna.

#### 4.3.6. Distribución interna

Gracias a los diferentes servicios que ofrece el *Parc Tecnològic del Vallès*, se puede emplear la totalidad de la superficie en las distintas tareas específicas de la actividad industrial: el centro cuenta con salas de reuniones, lavabos, comedores, duchas, entre otros servicios, que están a disposición del personal de las iniciativas que se alojan en él. Por tanto, se propone en este apartado una distribución interna de la planta piloto (complementada a la vez por los dibujos lineales presentados al final de este apartado) en la que el espacio de 11 m<sup>2</sup> será utilizado como almacén, mientras que el módulo principal de superficie 30,15 m<sup>2</sup> (y de dimensiones 9 m x 3,35 m) alojará la zona de producción y la zona administrativa del proyecto. Se destaca que el módulo principal cuenta con un único acceso, suficientemente amplio para la entrada y salida de la maquinaria y las necesidades, así como su iluminación natural gracias a una amplia ventana al exterior.

A continuación se detallan las consideraciones de las tres zonas mencionadas:

- Almacén: Ocupará la totalidad del pequeño almacén de 11 m<sup>2</sup>, ubicado en el mismo complejo y el cual se alquilará como espacio suplementario. Si bien el módulo principal contará con espacio de almacenamiento, los materiales más voluminosos y pesados (e.g. las botellas de gases y líquidos utilizados en el proceso) son el principal motivo por el cual se ha decidido contar con esta superficie adicional. También se podrá almacenar en él el producto acabado, una vez haya sido embalado. Se ha tenido en cuenta que el transporte de material entre el almacén y la zona de producción se hará de forma manual; en caso de necesitarse, el centro cuenta con carretillas de transporte a disposición del personal. Cabe añadir que el consumo de las necesidades del proyecto (estimadas en el anejo C.2) y el espacio total de almacenamiento son los principales factores en la determinación de los tiempos de reposición, que deberán acordarse de forma conveniente con los proveedores para asegurar la continuidad de la producción que se haya planificado.
- Zona de administración: Se encontrará en el módulo principal, en el mismo espacio que la zona de producción, de forma que el personal pueda realizar tareas de carácter administrativo durante las etapas no manuales del proceso. Los únicos requerimientos de esta zona son un escritorio con espacio para almacenar documentación, una silla y equipo informático y de comunicación, por lo que se destinará a ella una superficie de 5,86 m<sup>2</sup>.
- Zona de producción: Constará de la superficie restante del módulo principal (24,29 m<sup>2</sup>), en la que se ubicarán las distintas etapas del proceso. Esta zona estará dotada de un pasillo central de 1,75 m de ancho, que facilitará el traslado del personal entre las etapas y alrededor del cual se situarán los equipos y las mesas de trabajo. Con el fin de optimizar el espacio, estas mesas permitirán almacenar utensilios y necesidades en su interior. La distribución se ha concebido de forma que el personal pueda transportar el producto de una etapa a otra de forma óptima, además de haberse valorado, entre otras cosas, las dimensiones del equipo necesario para la producción y el mobiliario. Se señalan dos puntos relevantes: el primero, la implantación de un sistema de extracción para la salida del abatidor de gases, que comunicará con el exterior; el segundo, la instalación de un fregadero para lavar los utensilios.

Las figuras 4.11 y 4.12 presentadas a continuación son dibujos lineales de la distribución propuesta:



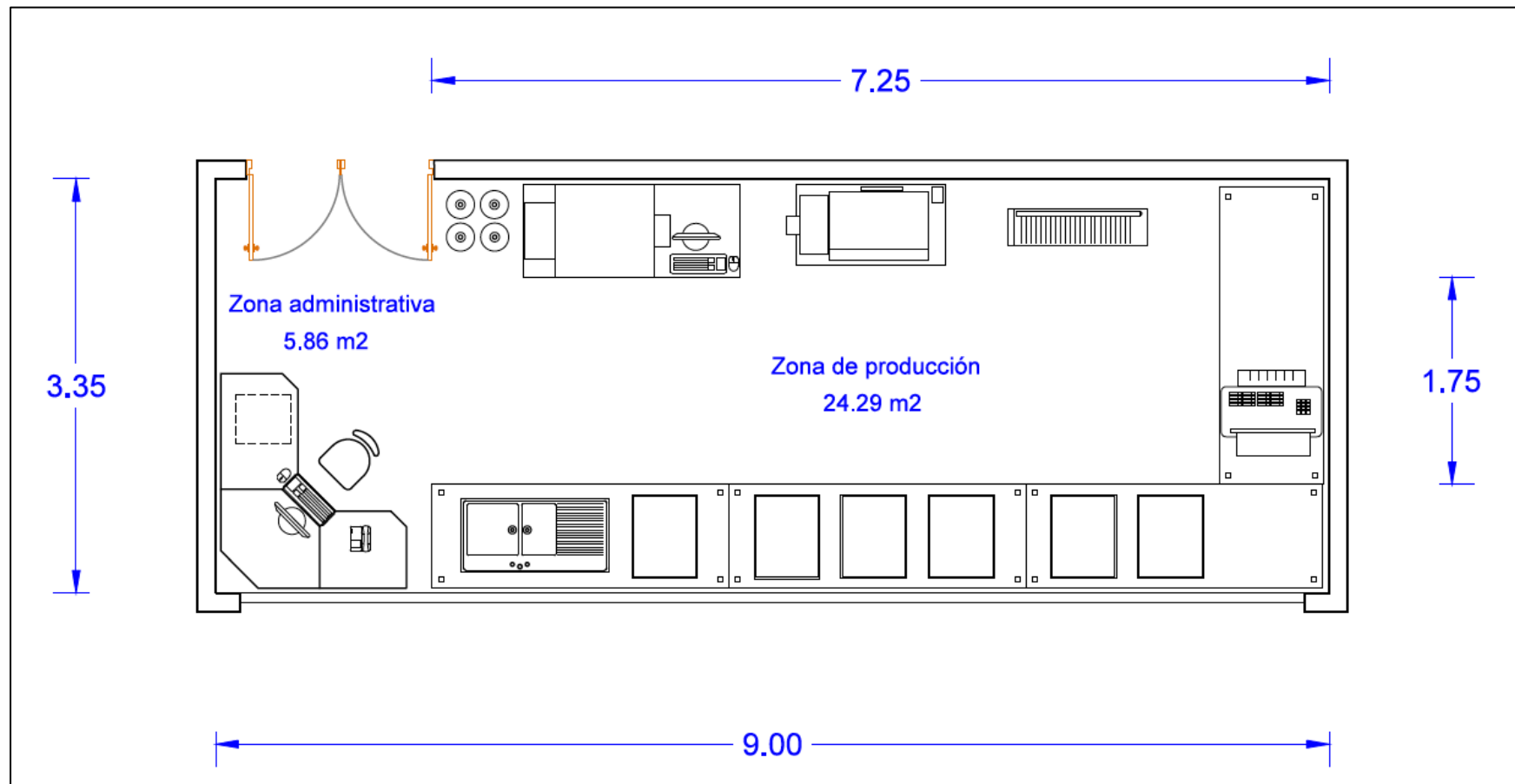


Figura 4.11: Dibujo lineal de la distribución en planta de la planta piloto. Si bien no se ha mantenido una escala, se ha conservado la proporcionalidad real de todos los elementos dibujados. (Dimensiones en metros.)

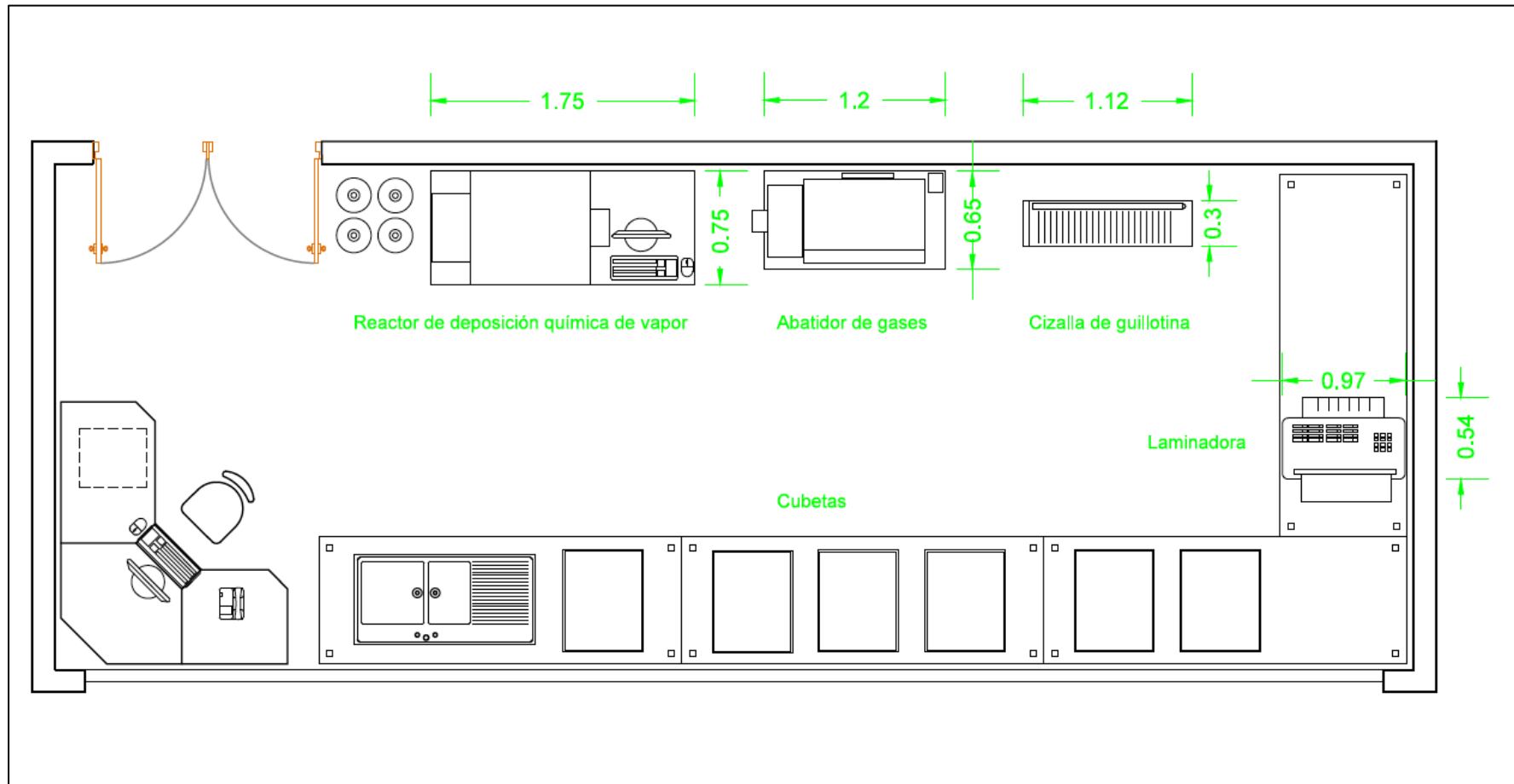


Figura 4.12: Dibujo lineal de la distribución de la maquinaria. Si bien no se ha mantenido una escala, se ha conservado la proporcionalidad real de todos los elementos dibujados. (Dimensiones en metros.)

## 5. Análisis económico

### 5.1. Coste del estudio

Para evaluar el coste que ha tenido el presente estudio preliminar se han contabilizado de forma detallada los distintos recursos invertidos en su realización. De esta forma, se puede distinguir entre horas de trabajo (según las tareas realizadas y los profesionales implicados en cada una de ellas), equipo utilizado, material requerido. Se ha tenido en cuenta un tiempo de amortización para el equipo informático y el software utilizado, con el fin de impactar su coste relativo a la duración del estudio. A continuación se presentan una serie de tablas que detallan los distintos costes:

Profesional	Tareas asociadas	Horas invertidas [h]	Coste [€/h]	Subtotal [€]
Ingeniero Industrial	-Lectura y análisis de información. -Análisis, cálculo y elaboración de la propuesta presentada. -Visita al <i>Parc Tecnològic del Vallès</i> .	350	16	5600,00
Delineante	-Elaboración de las distribuciones en planta del proyecto.	12	14	168,00
Administrativo	-Redacción de la memoria y los anejos. -Unificación del formato y adecuación a la normativa.	210	10	2100,00
<b>TOTAL</b>				<b>7868,00 €</b>

*Tabla 5.1: Costes del estudio relativos a las horas invertidas en las distintas tareas realizadas. Los costes horarios por profesional se han estimado a partir de los salarios medios del sector privado, por profesional, publicados por el Instituto Nacional de Estadística. <sup>[36]</sup>*

Concepto	Descripción	Subtotal [€]
Equipo informático	Utilización de un ordenador portátil durante la realización del estudio, cuyo coste unitario se ha estimado en 600 €.	60,00
Licencias de software	Entre los programas utilizados se encuentran el paquete Microsoft Office (precio de licencia: 100 €) y AutoCAD (precio de licencia: 1200 €).	130,00
Material bibliográfico	Adquisición de un libro de texto y diversos artículos científicos en formato digital.	150,00
Material de oficina	Papel, carpeta, bolígrafos, calculadora, entre otros.	50,00
Transporte	Desplazamientos realizados por motivos relacionados con el presente estudio.	50,00
Impresión y encuadernación	Gastos relativos a la presentación final del proyecto.	150,00
<b>TOTAL</b>		<b>590,00 €</b>

*Tabla 5.2: Costes del estudio relativos al equipo y material utilizado. Se ha tenido en cuenta un tiempo de amortización para el equipo informático y las licencias del software, a partir de una duración aproximada del estudio de 6 meses y un tiempo de amortización total de 5 años.*

Se obtiene, como total del coste del presente estudio, la cantidad de **8.458 €**. Se incluirá como parte del presupuesto de inversión del proyecto, detallado en el apartado 5.2.

## 5.2. Presupuesto de inversión

Se ha estimado una inversión necesaria de **213.485,35 €**. Se han tenido en cuenta los distintos costes relativos a la puesta en marcha de la planta piloto, entre ellos los derivados del estudio de la propuesta, los costes del equipo y de material, así como los costes de gestión de los trámites y permisos requeridos. Respecto la posibilidad de costes imprevistos, se ha decidido aplicar un margen de 30%, al tratarse de una actividad innovadora. La tabla 5.3 detalla el presupuesto de inversión del proyecto, en el que los costes de la maquinaria son los de mayor relevancia:

	Concepto	Descripción	Subtotal [€]
<b>Costes del estudio</b>	Estudio preliminar	5.1. Coste del estudio.	8.458,00
<b>Costes de equipo y material</b>	Reactor de deposición química de vapor	Anexo D.1, aplicando una tasa de cambio de 0,73 €/USD.	88.695,00
	Abatidor de gases	Precio orientativo, según Rudolf Naversnik, de EBARA Precision Machinery.	50.000,00
	Cizalla de guillotina	Referencia bibliográfica [34].	375,00
	Laminadora al calor	Página web de Royal Sovereign: \$3549,99, aplicando una tasa de cambio de 0,73 €/USD.	2.591,50
	Material de laboratorio	Coste estimado de las cubetas, los utensilios de manipulación y de protección individual.	2.500,00
	Equipo informático	Necesario para las tareas administrativas.	600,00
<b>Costes de instalación</b>	Adecuación de la instalación	Coste estimado del montaje del fregadero, desagües, compresor de aire, sistema de extracción de gases.	5.000,00
	Mobiliario	Coste estimado de las mesas de trabajo para la zona de producción, así como el escritorio y silla para la zona administrativa.	5.000,00
<b>Costes de empresa</b>	Coste estimado de la gestión de trámites y permisos para iniciar la actividad empresarial.		1.000,00
<b>Costes imprevistos</b>	30% del total de costes anteriores.		49.265,85
<b>TOTAL</b>			<b>213.485,35 €</b>

*Tabla 5.3: Desglose de los costes relativos a la inversión necesaria para la puesta en marcha de la planta piloto.*

### 5.3. Presupuesto de explotación anual

Para calcular el presupuesto de explotación anual de la planta piloto se han tenido en cuenta varias hipótesis, las cuales se presentan a continuación:

- Régimen nominal de funcionamiento: Los gastos e ingresos que se presentan hacen referencia a un período de actividad normal, en el que se cumple la capacidad de producción estimada en el apartado 4.3.2, así como el requerimiento de necesidades establecido en el anejo C.2. Además, se excluyen todos los efectos que puedan tener lugar durante la transitoriedad de los primeros meses de actividad (e.g. descuento en el alquiler, variación de la demanda, etc.).
- Demanda de grafeno: Para el presupuesto de explotación anual se ha considerado la venta de la totalidad de la producción, que en concordancia con la hipótesis anterior equivaldrá a la capacidad de producción nominal de la planta. Si bien durante los primeros meses pueden producirse discrepancias entre la oferta y la demanda, las previsiones de mercado crecientes justifican esta hipótesis.
- Precio de venta: Debido a la gran variabilidad de los precios del grafeno, tanto en el tiempo como entre las distintas empresas consultadas (e.g. las citadas en el apartado 3.6, así como las páginas web de Bluestone Global Tech y Graphene Platform) –sin entrar siquiera a comparar la calidad de los productos– se ha decidido establecer el precio de venta a partir de un margen comercial del **20% sobre el total de gastos**, detallados en la tabla 5.4. Como primera aproximación, no se hará distinción de precio entre los distintos sustratos ofertados (cobre, PET y SiO<sub>2</sub>/Si), a pesar de que en dos casos implique una etapa adicional.
- Amortización de la inversión: Refleja la pérdida de valor de la inversión, y se ha cuantificado como uno de los gastos anuales a partir de la ecuación 5.1:

$$\text{Amortización} = \text{Inversión} \cdot \frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

*i* : tasa de interés

*n* : período de amortización

Considerando la inversión estimada en el apartado 5.2, así como una tasa de interés de 5% y un período de amortización total de 10 años, se obtiene una amortización de **27.647,33 €/año**.

- Gastos financieros (intereses): No se han considerado posibles gastos financieros en el presupuesto de explotación anual; sin embargo se tiene en cuenta que para hacer frente a la inversión inicial, quizás se deba acudir a recursos ajenos.

La tabla 5.4 representa el presupuesto anual de explotación que se ha considerado para la planta de producción de grafeno:

	Concepto	Descripción	Subtotal [€/año]
<b>Gastos</b>	Alquiler	Módulo principal, pequeño almacén y gastos adicionales (véase el anejo A.10).	13.600,00
	Consumos	Consumos de luz y agua (véanse los anejos A.10 y C.2).	6.000,00
	Amortizaciones	Reflejo de la pérdida de valor de la inversión realizada.	27.647,33
	Gastos de personal	Se han considerado dos empleados a tiempo completo, con un coste total de 30.000 €/empleado·año.	60.000,00
	Materias primas	Gases y sustancias líquidas utilizadas en el proceso, substratos ofertados, adhesivo térmico (véase anejo C.2).	300.000,00
	Otros	-Consumibles relativos al material de laboratorio, material de embalaje y material administrativo. -Control de calidad en laboratorio externo. Servicio externo de gestión de residuos.	50.000,00
<b>Ingresos (margen comercial = 20%)</b>			548.696,80
<b>Margen bruto (o Beneficio Antes de Impuestos, BAI)</b>			91.449,47
<b>Impuesto sobre sociedades (25%)</b>			22.862,37
<b>Margen neto (o Beneficio Después de Impuestos, BDI)</b>			<b>68.587,10 €/año</b>

Tabla 5.4: Desglose del presupuesto de explotación anual de la propuesta presentada.

## 5.4. Estudio de rentabilidad

### 5.4.1. Valor actual neto (VAN)

A partir de los resultados de apartados anteriores se ha estudiado la rentabilidad del proyecto. Entre los parámetros analizados, el Valor Actual Neto (VAN) permite calcular el valor futuro, para un horizonte de tiempo determinado, de los flujos de caja provocados por la inversión inicial. Un VAN positivo indica que el proyecto crea valor por encima de la rentabilidad exigida, por lo que se consideraría económicamente viable. Su cálculo proviene de la siguiente ecuación:

$$VAN_n = \sum_{t=1}^n \frac{Q_t}{(1+i)^t} - I_0 \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

$n$ : horizonte de tiempo

$Q_t$ : flujo de caja del período  $t$

$i$ : tasa de interés

$I_0$ : inversión inicial

Por otra parte, para el caso que se presenta en este estudio económico, el flujo de caja se calcula según la expresión 5.3:

$$Q_t = \text{Margen neto} + \text{Amortizaciones} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

Para el estudio de rentabilidad del proyecto presentado, y con el fin de proporcionar un resultado ajustado a la realidad, en la medida de lo posible, se ha supuesto lo siguiente:

- Horizonte de tiempo: Al tratarse de una planta piloto, cuyo objetivo es demostrar la viabilidad de un proceso industrial, se ha considerado un horizonte de tiempo de 5 años, pues el objetivo ulterior (y que no está contenido en este estudio preliminar) sería el aumento de la escala de producción. Por tanto, se ha estimado que la



propuesta de planta piloto está sujeta a un tiempo de vida acotado por el valor mencionado.

- Ingresos y gastos: A partir de las previsiones de crecimiento del sector del grafeno, y teniendo en cuenta que es un producto fácilmente almacenable (por su reducido tamaño y no degradación con el tiempo), se ha considerado que los ingresos serán, desde el primer año de actividad, los ingresos nominales previstos (548.696,80 €). Se ha optado por este supuesto a pesar de la posibilidad de una demanda gradual creciente, ya que el grafeno producido durante un año podría almacenarse y venderse el siguiente. Por el contrario, se ha aplicado a los gastos un crecimiento anual del 5%, partiendo de los gastos nominales previstos (457.247,33 €).
- Descuento del alquiler: Por el reducido impacto que tiene sobre el total de gastos presentados en el presupuesto de explotación anual (apartado 5.3), no se ha considerado el descuento de alquiler para los primeros años de actividad, ofrecido por el *Parc Tecnològic del Vallès*, como se ha mencionado con anterioridad.

Así pues, se obtiene la previsión de explotación para los años comprendidos en el horizonte de evaluación del proyecto:

	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
<b>Inversión</b>	213.485,35	0	0	0	0	0
<b>Gastos</b>	0	457.247,33	466.392,28	475.720,12	485.234,52	494.939,22
<b>Ingresos</b>	0	548.696,80	548.696,80	548.696,80	548.696,80	548.696,80
<b>Margen bruto</b>	-213.485,35	91.449,47	82.304,52	72.976,68	63.462,28	53.757,58
<b>Impuesto sobre sociedades</b>	0	22.862,37	20.576,13	18.244,17	15.865,57	13.439,40
<b>Margen neto</b>	-213.485,35	68.587,10	61.728,39	54.732,51	47.596,71	40.318,19
<b>Amortizaciones</b>	0	27.647,33	29.029,70	30.481,18	32.005,24	33.605,50
<b>Flujo de caja</b>	-213.485,35	96.234,43	90.758,09	85.213,69	79.601,95	73.923,69
<b>Flujo de caja acumulado</b>	-213.485,35	-117.250,92	-26.492,83	58.720,86	138.322,81	212.246,50

*Tabla 5.5: Previsión de explotación para el horizonte de evaluación del proyecto. Se ha incluido un año precedente (año 0), en el cual está contemplada la inversión inicial.*

*(Unidades en euros.)*

Finalmente, a partir de los flujos de caja resultantes de la tabla 5.5 y la inversión inicial prevista en el apartado 5.2, así como de un horizonte de tiempo de 5 años y una tasa de interés anual del 5%, se ha calculado un VAN de **157.507,41 €**, como se muestra a continuación:

$$VAN_n = \sum_{t=1}^n \frac{Q_t}{(1+i)^t} - I_0 = -213.485,35 + \frac{96.234,43}{(1+0,05)^1} + \frac{90.758,09}{(1+0,05)^2} + \frac{85.213,69}{(1+0,05)^3} + \frac{79.601,95}{(1+0,05)^4} + \frac{73.923,69}{(1+0,05)^5}$$

$$= 157.507,41€$$

Se puede concluir que, para un horizonte de evaluación del proyecto de 5 años, y bajo los supuestos que se han expuesto anteriormente, la inversión es rentable.

#### 5.4.2. Tasa interna de rentabilidad (TIR)

Otro parámetro interesante en un estudio de rentabilidad es la Tasa Interna de Rentabilidad (TIR), que indica la tasa de interés para la cual el Valor Actual Neto es nulo, como se comprueba en la ecuación 5.4:

$$\sum_{t=1}^n \frac{Q_t}{(1+TIR)^t} - I_0 = 0 \quad (\text{Ecuación 5.4})$$

$n$ : horizonte de tiempo

$Q_t$  : flujo de caja del período  $t$

$I_0$  : inversión inicial

La Tasa Interna de Rentabilidad del proyecto, para los datos y supuestos considerados, es de **30,21%**. Esto confirma la viabilidad económica del proyecto, pues el valor es superior al coste del capital (i.e. tasa de interés) supuesto.

### 5.4.3. Plazo de recuperación de la inversión

Por último, se ha calculado el plazo de recuperación de la inversión (conocido como *Payback*, en inglés), según la expresión 5.5:

$$\text{Payback} = A + \frac{B}{C} \quad (\text{Ecuación 5.5})$$

*A*: Último período con un flujo de caja acumulado negativo.

*B*: Valor absoluto del flujo de caja acumulado en *A*

*C*: Flujo de caja actual del período que sigue a *A*.

Mediante los datos de la tabla 5.5 se ha obtenido un plazo de recuperación de la inversión de **2,31 años**.

## 6. Análisis medioambiental

Para evaluar el impacto ambiental de la actividad industrial que se propone, se han identificado los distintos residuos derivados de la producción de grafeno. Como se comprobará en este apartado, se ha hecho una estimación numérica de los residuos producidos en las múltiples etapas del proceso. En cualquier caso, se prevé que durante la etapa de puesta en marcha y calibrado del proceso se lleve a cabo un análisis de todos los residuos producidos, para verificar que las estimaciones han sido acertadas.

Teniendo en cuenta la normativa vigente, a través de la Ley 16/2002 de prevención y control integrados de la contaminación, las autoridades competentes deben regular, para todas las actividades implicadas, la Autorización Ambiental Integrada (AAI). Esta resolución permite la explotación de una instalación industrial bajo unas ciertas condiciones (entre ellas, la producción y gestión de residuos). Se deberá solicitar una AAI antes de comenzar el montaje de la planta piloto; en el caso de Catalunya, se tramita a través del organismo autonómico competente. El anejo III de la Ley mencionada proporciona una lista de las “principales sustancias contaminantes que se tomarán obligatoriamente en consideración si son pertinentes para fijar valores límite de emisiones”, por lo que se ha incluido en el anejo E.2 de este estudio preliminar. Los valores límite de emisión se basarán en las mejoras técnicas disponibles, las características técnicas de la instalación y las condiciones geográficas locales.

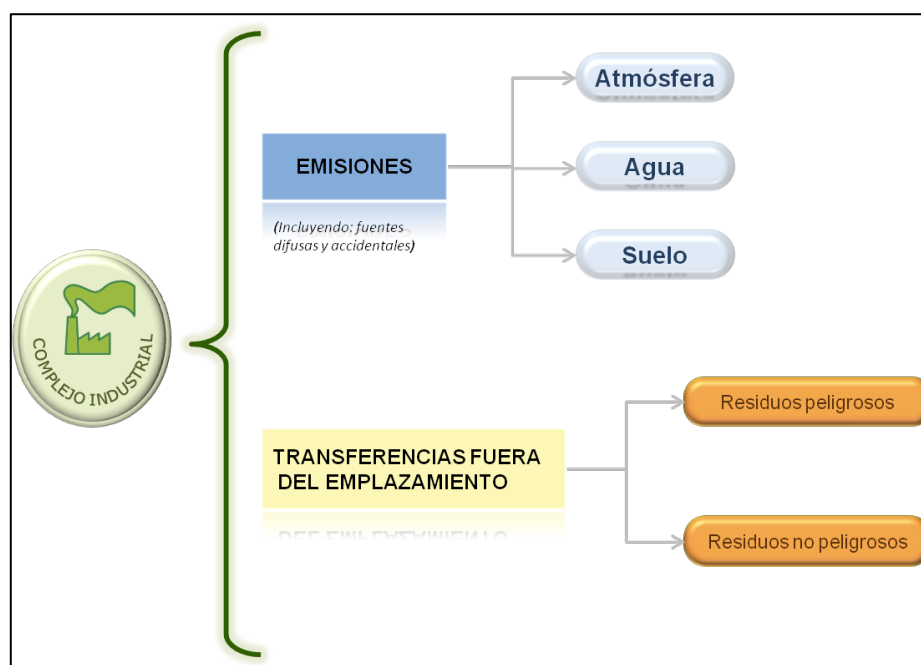


Figura 6.1: Clasificación de las sustancias residuales de los complejos industriales, para las cuales se exige notificar a las autoridades competentes. (Fuente: PRTR-España.)

Siguiendo la clasificación presentada en la figura 6.1, se identifican en el proceso propuesto emisiones a la atmósfera, posibles emisiones al agua y residuos no peligrosos; se da cuenta de ellos a continuación.

## 6.1. Emisiones atmosféricas

En el caso de la planta piloto presentada, las únicas emisiones atmosféricas generadas provienen de los gases para la deposición química de vapor y la posterior purga del equipo. Se recuerda que por motivos ambientales se ha decidido instalar un abatidor de gases, con el fin de transformar el metano ( $\text{CH}_4$ ) en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) mediante combustión, ya que el segundo gas contribuye en menor medida al calentamiento global (por unidad de masa). El potencial para retener calor de los gases de efecto invernadero se mide a través del índice GWP (acrónimo de *global-warming potential*, en inglés), utilizando un gas de referencia, generalmente el dióxido de carbono. Así pues, según el IPPC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, en inglés), el índice GWP del metano para un horizonte de tiempo de 100 años es de 25.<sup>[37]</sup> En otras palabras, la emisión de 1 kg de metano equivale a la emisión de 25 kg de dióxido de carbono. Los cálculos presentados en el anejo E.1 justifican finalmente la decisión tomada: se estima una emisión anual de 1,967 kg de dióxido de carbono, frente a los 0,717 kg/año de metano que se emitirían (estos últimos equivaldrían a 17,925 kg/año de dióxido de carbono).

También se emite hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), este último utilizado para purgar las vías una vez finalizado un ciclo de producción. Suponiendo que se consigue una combustión completa en el abatidor de gases, y por tanto no se emitiría metano, la tabla 6.1 resume las emisiones atmosféricas estimadas:

Sustancia	Emisiones [kg/año]
Dióxido de carbono	1,967
Metano	-
Hidrógeno	0,056
Vapor de agua	1,610
Nitrógeno	37,518

Tabla 6.1: Emisiones atmosféricas estimadas, cuyo cálculo se encuentra en el anejo E.1.

Se observa la poca cantidad de gases emitidos a la atmósfera, y en particular aquellos de efecto invernadero (dióxido de carbono y vapor de agua). Además, ninguno de ellos se encuentra en el anejo III de la Ley 16/2002, por lo que a priori no existiría un valor límite de emisión (en el caso del nitrógeno, dicho anejo menciona “óxido de nitrógeno y otros compuestos de nitrógeno” como susceptibles de fijar un umbral de emisión, pero en un principio únicamente se prevé la emisión de gas N<sub>2</sub>; esto último se deberá comprobar durante el inicio de las operaciones de la planta).

Además de la transformación de metano en dióxido de carbono, el abatidor de gases cumple con otro objetivo importante. Debido a las condiciones de presión y temperatura dentro del reactor, el gas de salida puede contener partículas de cobre que se hayan sublimado. El depurador húmedo del abatidor de gases ayuda a la eliminación de este tipo de partículas, por lo que la emisión atmosférica de cobre, contemplada por la Ley 16/2002 bajo el concepto “metales y sus compuestos”, se ha considerado nula. Se tratan las emisiones de cobre al agua en el apartado 6.2.

## 6.2. Emisiones al agua

Se han identificado diversas sustancias susceptibles de ser emitidas al agua, y que por tanto provocarían un cierto impacto ambiental. Se han estimado cuantitativamente para poder considerar un tratamiento más adecuado en su gestión.

Durante la limpieza del substrato de cobre se utilizan varias sustancias para eliminar posibles impurezas, lo que genera residuos de tipo líquido. Entre ellas se encuentran el ácido acético, agua desionizada, acetona, alcohol isopropílico; no obstante, no se tratan se sustancias puras, ya que pueden contener productos de la reacción con el substrato (como compuestos de cobre e impurezas disueltas). Por otra parte, en la etapa de transferencia se disuelve el substrato de cobre utilizando un baño de cloruro férrico: en este caso se generan cloruro de hierro (II) y cloruro de cobre (II). Se han estimado las emisiones de estas sustancias en el anejo E.1, como se resume en la siguiente tabla:

Sustancia	Emisiones [kg/año]
Ácido acético	11.748,8
Agua desionizada	22.400
Acetona	8.848

Alcohol isopropílico	8.806,56
Hierro y compuestos asociados	223,4
Cobre y compuestos asociados	168,48

*Tabla 6.2: Estimación total de sustancias susceptibles a ser emitidas al agua, cuyo cálculo se encuentra en el anejo E.1.*

Entre las sustancias contaminantes tomadas en consideración por la Ley 16/2002, respecto las emisiones al agua, se pueden encontrar “metales y sus compuestos” (hierro y cobre) y “sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno” (acetona, que a pesar de evaporarse rápidamente, de no ser bioacumulable y de producirse de manera natural, puede afectar el balance de oxígeno acuático por consumo microbial). Las demás sustancias no están consideradas como emisiones principales de riesgo.

La complejidad añadida a la gestión de estos residuos reside en que en algunos casos se encuentran mezclados entre sí. Por esto, y con el objetivo de disponer de ellos de la forma menos dañina para el medio ambiente, se ha optado por un servicio de gestión externo. Las sustancias serán almacenadas de forma conveniente y segura hasta su recogida. El impacto económico de esta decisión se toma en cuenta en el apartado 5 del estudio.

### **6.3. Residuos no peligrosos**

Ciertas etapas de la producción, como las de corte y transferencia, pueden generar residuos de carácter no peligroso. Se cuentan entre ellos, pues, trozos de lámina de cobre (con grafeno depositado encima) que al cortarse no puedan ser reutilizados, o adhesivo térmico ya empleado. Los envoltorios, botellas, entre otros, de los materiales y necesidades del proceso también se consideran residuos generados por el proyecto, así como los desechos de las tareas administrativas (en gran medida, papel destinado a documentación). En la medida de lo posible se dispondrá de los residuos en contenedores para su reciclaje. Se advierte que el centro donde se alojará la actividad industrial cuenta con contenedores en el mismo, hecho que facilita la tarea.

## 6.4. Otras consideraciones

Otras implicaciones medioambientales de la planta piloto son las derivadas del consumo de electricidad y agua, así como las que puedan producirse por el fin de vida útil de los distintos equipos y utensilios que se requieran; si bien sus consecuencias son de carácter indirecto, se ha decidido identificarlas.

En el anejo C.2 se ha estimado un consumo eléctrico de 15 kW y unas necesidades de agua de  $1,6 \cdot 10^6$  litros/año. Respecto al consumo eléctrico, se ha estimado su impacto ambiental a partir del Avance del informe del Sistema Eléctrico español del año 2013 (publicado por la Red Eléctrica de España), cuantificándolo en masa de dióxido de carbono producida. Para ello se han utilizado los valores de demanda eléctrica y emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel peninsular, de 246.166 GWh y  $61,4 \cdot 10^6$  toneladas, respectivamente. <sup>[38]</sup> Teniendo en cuenta las horas de funcionamiento anuales de la planta piloto (8 horas diarias durante 250 días), se ha calculado un equivalente en emisiones de **7482,76 kg(CO<sub>2</sub>)/año**. Se comprueba que este valor es muy superior a las emisiones de dióxido de carbono derivadas del proceso de producción.

El fin de vida útil del equipo y los materiales de la planta piloto generarán residuos de índole variada. Se promoverá en cualquier caso una buena gestión de la maquinaria, a fin de maximizar su vida útil, y un consumo responsable basado en la reducción, la reutilización y el reciclaje.

Por último, el tiempo invertido, las horas dedicadas y el material utilizado en la elaboración de este estudio preliminar también se han considerado como parte del impacto ambiental del proyecto.



## Conclusiones

El interés de la industria por el grafeno, debido a sus numerosas aplicaciones en diversos sectores tecnológicos, ha propiciado la búsqueda de un método para fabricarlo que armonice a la vez unos costes de producción moderados y una alta calidad del producto final. Partiendo de esta intención, con el objetivo de adelantarse a las necesidades inminentes de un mercado global, se ha presentado, mediante este estudio preliminar, una propuesta de planta piloto para la producción de grafeno.

Después de un proceso investigativo se compararon los distintos procesos de producción, para finalmente elegir como método propuesto la deposición química de vapor, basado en el flujo de gas metano dentro de un reactor y la deposición de sus átomos de carbono sobre un sustrato de cobre. En cuanto a la comparación de procesos, se valoraron la calidad del grafeno final, las características del procedimiento, y el enfoque mercantil.

La propuesta de un proceso definido, orientado a un producto de alta calidad para, principalmente, la industria electrónica y fotónica, justifica la viabilidad técnica de la planta piloto, para la cual se ha definido el equipamiento necesario y se ha estimado una capacidad de producción de grafeno de 375 m<sup>2</sup>/año. También se ha determinado, de forma razonada, una hipotética ubicación (en el *Parc Tecnològic del Vallès*) y la distribución interna de la planta.

Los resultados del análisis económico, cuyos pilares fundamentales han sido la determinación de los costes del estudio, la estimación de la inversión, la previsión de explotación anual, y el estudio de la rentabilidad, han añadido argumentos a favor de la viabilidad del proyecto. Entre estos resultados cabe destacar que se prevé recuperar la inversión inicial durante el tercer año de actividad; también se ha constatado la creación positiva de valor, respecto un horizonte de evaluación determinado y bajo una serie de supuestos justificados.

Por otra parte, se ha cuantificado, en la medida de lo posible, el hipotético impacto ambiental de la actividad propuesta. También se han presentado soluciones para minimizarlo, y cumplir con la normativa vigente.

Como recomendaciones futuras, se sugiere el análisis exhaustivo de las variables de la deposición química de vapor para la producción de grafeno, por su gran implicación en la calidad del grafeno final y por desconocerse con exactitud la base teórica que las explica. Se añade que, al tratarse de una actividad industrial en proceso de maduración, se considera de máxima importancia la constante actualización de la información disponible, relativa a avances tecnológicos en el sector.



## Bibliografía

### Referencias bibliográficas

- [1] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compilado por A. D. McNaught y A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [2] BOEHM, H.P., SETTON, R., STUMPP, E. *Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds*. Pure & Appl. Chem. 66, núm. 9, 1893-1901 (1994).
- [3] RECEP, Z. [et al.]. *Graphene Reknits Its Holes*. American Chemical Society (2012).
- [4] FASOLINO, A., LOS, J.H., KATNELSON, M.I. *Intrinsic ripples in graphene*. Nature Materials 6, 858-861 (2007).
- [5] MEYER, J.C [et al.]. *The structure of suspended graphene sheets*. Nature 446, 60-63 (2007).
- [6] SHENDEROVA, O.A., ZHIRNOV, V.V., BRENNER D. W. *Carbon Nanostructures*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 27 (3-4): 227 (2002).
- [7] BRAGA S. [et al.]. *Structure and Dynamics of Carbon Nanoscrolls*. Nano Letters 4 (5), 881 (2004).
- [8] LEE, C. [et al.]. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science 321, 385-388 (2008).
- [9] TOMORI, H. [et al.]. *Introducing Nonuniform Strain to Graphene Using Dielectric Nanopillars*. Appl. Phys. Express 4, 075102 (2011).
- [10] NOVOSELOV, K.S. [et al.]. *Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene*. Nature 438, 197 (2005).
- [11] KATNELSON, M.I., NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K. *Chiral tunneling and the Klein paradox in graphene*. Nature Phys. 2, 620-625 (2006).
- [12] ALLAIN, P.E., FUCHS, J.N. *Klein tunneling in graphene: optics with massless electrons*. Eur. Phys. J. B 83, 301-317 (2011).
- [13] KUZMENKO, A.B. [et al.]. *Universal dynamical conductance in graphite*. Phys. Rev. Lett. 100, 117401 (2008).

- [14] NAIR, R.R. [et al.]. *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science 320, 1308 (2008).
- [15] POP, E., VARSHNEY, V., ROY A.K. *Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications*. MRS Bulletin 37, 1273 (2012).
- [16] CHEN, S. [et al.]. *Thermal Properties of Isotopically Engineered Graphene*. Nature Materials 11, 203 (2012).
- [17] NAIR, R.R. [et al.]. *Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes*. Science 335, 442-444 (2012).
- [18] THE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE (UK). *Graphene – The worldwide patent landscape in 2013*. Crown Copyright (2013).
- [19] NOVOSELOV, K.S. [et al.]. *A roadmap for graphene*. Nature 490, 192-200 (2012).
- [20] SHARMA, R., SHARMA, A. *Synthesis and Characterization of Graphene by Exfoliation of Graphite Flakes*. Department of Applied Physics, Delhi Technological University.
- [21] HUANG, X. [et al.]. *Graphene-based composites*. The Royal Society of Chemistry (2011).
- [22] BAE, S. [et al.]. *Towards industrial applications of graphene electrodes*. Physica Scripta 2012 (2012).
- [23] COOPER, D.R. [et al.]. *Experimental Review of Graphene*. ISRN Condensed Matter Physics, 2012 (2012).
- [24] YOLE DÉVELOPPEMENT. *Graphene materials for opto and electronic applications* (2014).
- [25] BAE, S. [et al.]. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature Nanotechnology 5, 574-578 (2010).
- [26] LI, X. [et al.]. *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*. Science 324, 1312-1314 (2009).
- [27] KIM, S.M. [et al.]. *The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis*. IOP Publishing, Nanotechnology 24 (2013).
- [28] CHAVEZ, K.L., HESS, D.W. *A Novel Method of Etching Copper Oxide Using Acetic Acid*. Journal of The Electrochemical Society 148, 640-643 (2001).

- [29] CONGQIN, M. [et al.]. *Chemical Vapor Deposition of Graphene*. Physics and Applications of Graphene – Experiments, editado por Dr. Sergey Mikhailov (2011).
- [30] KIM, K.S. [et al.]. *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature 457, 706-710 (2009).
- [31] LEE, Y. [et al.]. *Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films*. Nano Letters 10, 490-493 (2010).
- [32] planarTECH. *planarGROW-6E CVD System Product Specification*.
- [33] ISHIKAWA K., AONO, H. *Specification for the G5 Series Abatement System*. EBARA Precision Machinery (2008).
- [34] Fortex (Abratools S.A.). *Catálogo de maquinaria para chapa y tubo*.
- [35] Royal Sovereign International, Inc. *RSL-2702 Laminator Owner's Manual (2013)*.
- [36] Instituto Nacional de Estadística. *Encuesta de Estructura Salarial 2010 – Resultados Definitivos*. Nota de prensa del 24 de octubre de 2012.
- [37] FORSTER, P., RAMASWAMY, V. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Capítulo 2 (*Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing*), 129-234. Cambridge University Press (2007).
- [38] Red Eléctrica de España, S.A.U. *Avance del informe del Sistema Eléctrico español 2013*. Fecha de redacción: 19 de diciembre de 2013 (datos provisionales: cierre de año con datos estimados a 17 de diciembre).

## Bibliografía complementaria

- Páginas web:

Graphene – Wikipedia (<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>), consultada el 04/10/2013.

Graphene: World-leading Research and Development – The University of Manchester (<http://www.graphene.manchester.ac.uk/>), consultada el 04/10/2013.

Condensed Matter Physics Group – The University of Manchester (<http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/>), consultada el 04/10/2014.

Cambridge Graphene Centre – University of Cambridge (<http://www.graphene.cam.ac.uk/>), consultada el 05/10/2013.



GRAnPH Nanotech (<http://www.granphnanotech.com/>), consultada el 11/12/2013.

Graphenano (<http://www.graphenano.com/>), consultada el 11/12/2013.

Graphenea (<http://www.graphenea.com/>), consultada el 11/12/2013.

Avanzare (<http://www.avanzare.es/>), consultada el 12/12/2013.

First Nano – A division of CVD Equipment Corporation (<http://www.firstnano.com/>), consultada el 13/03/2014.

Annealsys (<http://www.annealsys.com/>), consultada el 13/03/2014.

planarTECH (<http://www.planartech.com/>), consultada el 13/03/2014.

MTI Corporation (<http://www.mtixtl.com/>), consultada el 13/03/2014.

Blue Wave Semiconductors (<http://www.bluewavesemi.com/>), consultada el 13/03/2014.

Angstrom Engineering (<http://angstromengineering.com/>), consultada el 13/03/2014.

EBARA Precision Machinery Europe (<http://www.ebara-pm.eu/>), consultada el 15/03/2014.

Abratools (<http://www.abratools.es/>), consultada el 25/03/2014.

Royal Sovereign (<http://www.royalsovereign.com/>), consultada el 27/03/2014.

EUR-Lex – Europa (<http://eur-lex.europa.eu/>), consultada el 08/04/2014.

Agencia Estatal Boletín Oficial de Estado (<http://boe.es/>), consultada el 09/04/2014.

Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (<http://www.prtr-es.es/>), consultada el 21/04/2014.

Bluestone Global Tech (<http://bluestonegt.com/>), consultada el 19/05/14.

Graphene Platform (<http://grapheneplatform.com/>), consultada el 19/05/2014.

- Publicaciones

BOEHM, H.P. [et al.]. *Surface Properties of Extremely Thin Graphite Lamellae*. Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Heidelberg, Deutschland (1962).

GEIM, A.K., NOVOSELOV, K.S. *The rise of graphene*. Nature Materials 6, 183-191 (2007).

DREYER, D.R., RUOFF, R.S., BIELAWSKI, C.W. *From Conception to Realization: An Historical Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future*. Angewandte Chemie International Edition (2010).

OTTAVIANO, L., MORANDI, V. *GraphITA 2011: Selected papers from the Workshop on Fundamentals and Applications of Graphene*. Springer (2012).

BONACCORSO, F. [et al.]. *Production and processing of graphene and 2D crystals*. Materials Today 15, 564-589 (2012).

MATTEVI, C., KIM, H., CHHOWALLA, M. *A review of chemical vapour deposition of grapheme on copper*. Journal of Materials Chemistry 21, 3324-3334 (2011).

- Libros de texto

WARNER, J.H. [et al.]. *Graphene. Fundamentals and emergent applications*. Elsevier, primera edición (2013).