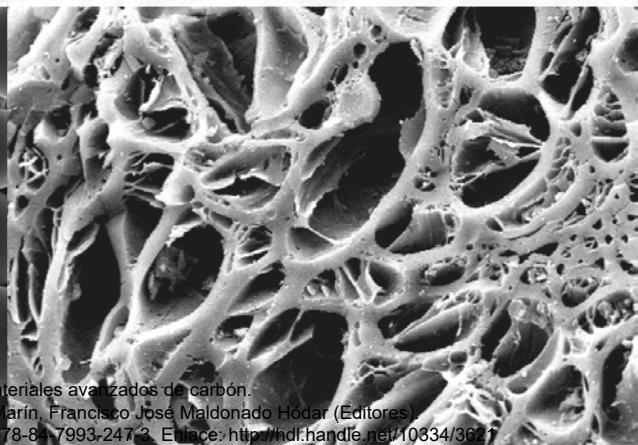




Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
Francisco José Maldonado Hódar

un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A





CAPÍTULO III

Grafito y grafeno

Rosa Menéndez, Cristina Botas y Clara Blanco

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC.

Este artículo se inicia con una breve incursión histórica sobre la aparición y desarrollo de los materiales de carbono, seguido de una descripción de las distintas formas estructurales en que se pueden presentar y su clasificación, haciendo especial énfasis en los materiales de carbono grafiticos. Se continúa con una revisión del grafito desde el punto de vista de su origen, métodos de síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones tradicionales para dirigir una mirada a su papel como precursor del grafeno. De este modo, del grafito nos trasladamos al grafeno, haciendo un recorrido por sus singulares propiedades, distintos métodos de preparación y potenciales aplicaciones.

1. Introducción

Los materiales de carbono han sido utilizados desde tiempos prehistóricos. El hombre primitivo se expresaba mediante dibujos en las paredes de las cuevas utilizando *carbón vegetal* obtenido a partir de la madera. Otro material de carbono conocido desde los comienzos de la humanidad es el diamante. A finales del siglo XVIII se descubrió que el diamante, el material mas duro que se conoce, estaba constituido por átomos de carbono al igual que el grafito, que sin embargo es blando y posee propiedades lubricantes, siendo ambos formas alotrópicas del elemento carbono. El término grafito deriva del griego *graphein* que significa escribir, por ser esta una de las primeras aplicaciones de este material. El desarrollo posterior de electrodos de grafito para el refinado del acero constituyó un hito para el avance de la revolución industrial. Los electrodos de grafito junto a los negros de carbono, usados en tintas y como refuerzo o carga para incrementar la resistencia de materiales, y los carbones activados, con un elevado número de aplicaciones, como por ejemplo en la purificación del agua, han sido utilizados desde hace mucho tiempo y pueden ser catalogados como materiales de carbono clásicos, en comparación con los nuevos materiales de carbono desarrollados a partir de la década de los 60. Por estas fechas surgen las fibras de carbono, con unas sorprendentemente buenas propiedades mecánicas, los materiales de carbono vitrificados, impermeables a gases y con fractura frágil, y los materiales de carbono pirolíticos, obtenidos mediante un proceso de depósito de carbono en fase vapor (CVD, del inglés *Chemical Vapour Deposition*), y que muestran una gran anisotropía. En 1964 se descubrió la formación y coalescencia en breas de esferas ópticamente anisótropas (mesofase), que ya habían sido observadas con anterioridad en una capa de carbón en Australia como resultado de una intrusión ígnea. El estudio de la

estructura y propiedades de la mesofase permitió la preparación de coque de aguja, materia prima esencial en electrodos de grafito de alta potencia, fibras de carbono anisótropas de altas prestaciones y microesferas de mesofase con múltiples aplicaciones. En 1970 se descubrió que los materiales de carbono son biocompatibles, lo que permitió el desarrollo de nuevas prótesis más ligeras y resistentes. En torno a 1980 se desarrollan los grafitos isótropos de alta densidad para nuevas aplicaciones que incluyen cristales semiconductores y electrodos de electroerosión. Más adelante aparecen otros materiales de carbono como los compuestos de intercalación de grafito que resultan adecuados para nuevas aplicaciones de gran importancia en nuestros días como son los ánodos para baterías ión litio y diversos materiales compuestos de gran interés en la industria aeroespacial y aeronáutica.

De especial relevancia a nivel científico es el descubrimiento en 1985 de los fullerenos (Premio Nobel de Química en 1996), observados por primera vez en el espacio exterior, que constituyen la tercera forma cristalina del carbono, junto con el grafito y el diamante. La superconductividad de los fullerenos intercalados y dopados abrió un nuevo camino en el mundo de los materiales de carbono, estimulando el interés por los mismos. Fruto de estas investigaciones ha sido el descubrimiento de los nanotubos en 1991. Como colofón en 2004 se aísla por primera vez la lámina de grafeno, que hace merecedores a sus descubridores del Premio Nobel de Física en 2010. La revolución científica y tecnológica propiciada por este descubrimiento está alcanzando niveles impensables. Si bien el tiempo demostrará su alcance real, los avances conseguidos hasta el momento ya son dignos de ser considerados.

2. Materiales de carbono

El carbono es un elemento químico que pertenece al grupo de los no metales, de número atómico 6 y símbolo C. Tiene tres isótopos, dos estables (C^{12} y C^{13}) y uno radioactivo (C^{14}), siendo el C^{12} la forma de carbono más abundante en la naturaleza. Se presenta en distintas formas alotrópicas o como carbono amorfo y es el pilar básico de la química orgánica. Se conocen cerca de 16 millones de compuestos de carbono y forma parte de todos los seres vivos conocidos.

Por su configuración electrónica, $1s^2 2s^2 2p^2$, el átomo de carbono es muy versátil. Tiene la capacidad de unirse con otros elementos o

consigo mismo a través de distintos tipos de enlace y formar una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes (Figura 1). A continuación se resumen los principales tipos de enlace:

- La combinación de átomos de carbono con hibridación **sp¹** (Figura 1a), donde participa un electrón en el orbital 2s y un electrón en el orbital 2p, da lugar a cadenas de átomos en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo; estas cadenas pueden ser tan largas como se desee. Este tipo de estructuras constituyen una forma alotrópica del carbono poco común: los **carbinos**, éstos pueden presentar una estructura lineal o cíclica (Figura 1b).
- Uniones mediante **enlaces σ y π** , hibridación **sp²** (Figura 1c). En este tipo de hibridación, el orbital atómico 2s se mezcla con dos orbitales 2p para generar tres orbitales moleculares.

En este caso, si cada átomo de carbono se une covalentemente a otros 3 átomos de carbono mediante orbitales híbridos sp² se forma una red plana de tipo hexagonal, que da lugar a la forma alotrópica del **grafeno** (Figura 1d). Si las láminas de grafeno se encuentran unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, el material resultante es el **grafito** (Figura 1e).

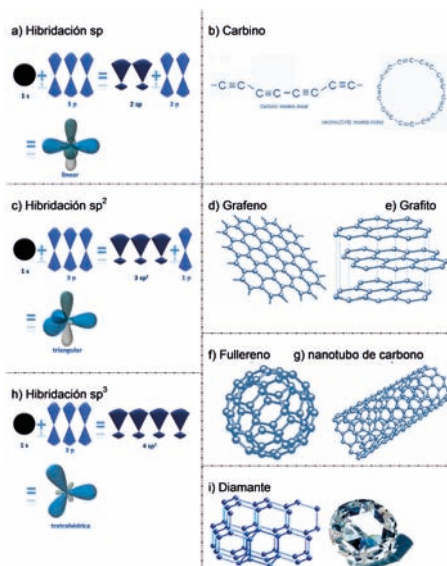


Figura 1. Distintos tipos de hibridación y formas alotrópicas del carbono (Botas, 2013).

En teoría, las estructuras resultantes de las uniones sp^2 pueden ser muy diferentes entre sí. Sin embargo, la mayoría de los materiales de carbono con hibridación sp^2 se pueden considerar formados por unidades grafénicas, con mayor o menor orden estructural, conectadas por regiones menos ordenadas (Figura 2) (Geim, 2007). El grafeno puede ser considerado como una unidad estructural básica en dos dimensiones para los materiales de carbono. Puede hacerse una pelota para formar fullerenos (0D), enrollarse formando nanotubos (1D) o apilarse para formar grafito (3D).

- **Formas sp^{2+3}** , hibridación **intermedia entre la sp^2 y la sp^3** . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas, dando lugar a **fullerenos** (Figura 1f), **nanotubos de carbono** (Figura 1g) y nanoespumas de carbono.
- Los **enlaces σ** , vía hibridación **sp^3** (Figura 1h), proceden de la hibridación del orbital 2s con los tres orbitales 2p. Se generan cuatro orbitales dispuestos en estructura con forma de tetraedro, que dan lugar a sólidos con estructuras tridimensionales, rígidas e isotrópicas como el **diamante** (Figura 1i).

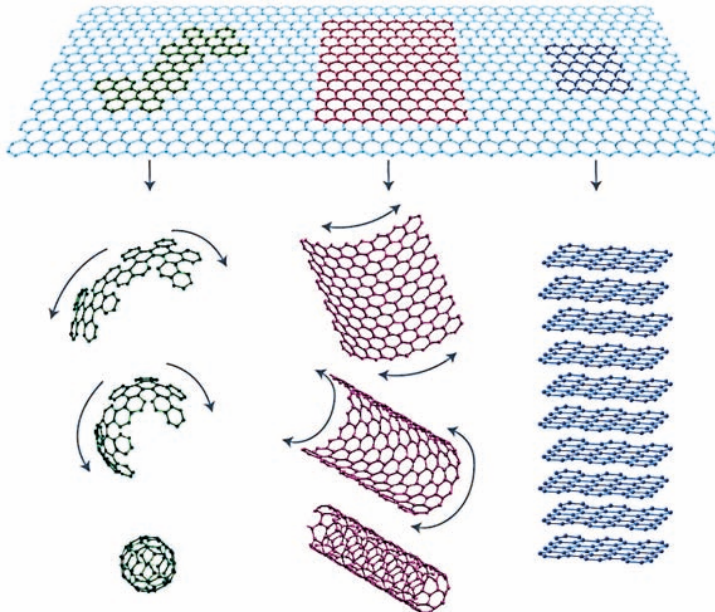


Figura 2. El grafeno como unidad estructural básica de los materiales de carbono (Geim, 2007).

Los materiales de carbono están integrados mayoritariamente por átomos de carbono, según su grado de perfección estructural se pueden clasificar en materiales **grafíticos**, en los que los planos basales están paralelos unos a otros formando una red cristalina tridimensional próxima a la del grafito y **no grafíticos**. El término *grafito* suele emplearse, aunque de forma incorrecta, para definir materiales grafíticos.

Los materiales no grafíticos se clasifican a su vez en dos grupos: grafitizables y no grafitizables (Franklin, 1951). Un material de carbono grafitizable es aquel que, si bien inicialmente no es grafítico, se puede transformar en grafítico mediante un tratamiento a temperaturas superiores a 2500 °C (Rodríguez-Reinoso, 1989), como es el caso de la brea o el coque, entre otros. Mientras que los materiales no grafitizables no se transforman en grafíticos aunque se sometan a elevadas temperaturas (Rodríguez-Reinoso, 1989).

Las breas, proceden tanto de carbón como de petróleo, son precursores de materiales grafitizables por excelencia. El hecho de estar constituidas mayoritariamente por mezclas de hidrocarburos, fundamentalmente aromáticos y heterocíclicos (Rodríguez-Reinoso, 1989), hace que atraviesen durante el tratamiento térmico (en atmósfera inerte) por una fase líquida, tipo cristal líquido donde se generan las unidades estructurales pregrafíticas. Esto es lo que se conoce como proceso de carbonización. Desde un punto de vista químico, durante este proceso se generan radicales libres que interaccionan entre sí dando lugar a moléculas de mayor tamaño (mesógenos) a través de reacciones de condensación aromática. Cuando estas moléculas alcanzan un tamaño crítico (~ 400 uma), a temperaturas en torno a 450 °C, aparece lo que se conoce como mesofase (fase intermedia anisótropa, visible al microscopio óptico [Figura 3]). A medida que aumenta la temperatura y/o el tiempo del tratamiento, las esferas de mesofase coalescen y solidifican formando el coque (~ 600 °C). La composición del precursor aromático y las condiciones en que se realiza el proceso de carbonización condicionarán el desarrollo de la mesofase y ésta a su vez la estructura cristalina del coque resultante. El coque de brea es un material no grafítico, pero sí grafitizable o parcialmente grafitizable, por lo que al ser sometido a un proceso de grafitización dará lugar a un material grafítico (Figura 3).



Figura 3. Esquema del proceso de carbonización/grafitización (Botas, 2013).

El **proceso de grafitación** es un tratamiento térmico realizado en vacío o atmósfera de argón o helio a temperaturas normalmente entre 2400 y 3000 °C. La transformación en una estructura grafitica ordenada comienza a producirse lentamente cuando se superan los 1800 °C y tiene lugar a mayor velocidad a partir de 2200 °C. La Figura 4 muestra la secuencia de cambios estructurales que tienen lugar en un material carbonoso grafitizable con el tratamiento térmico (Griffiths, 1979).

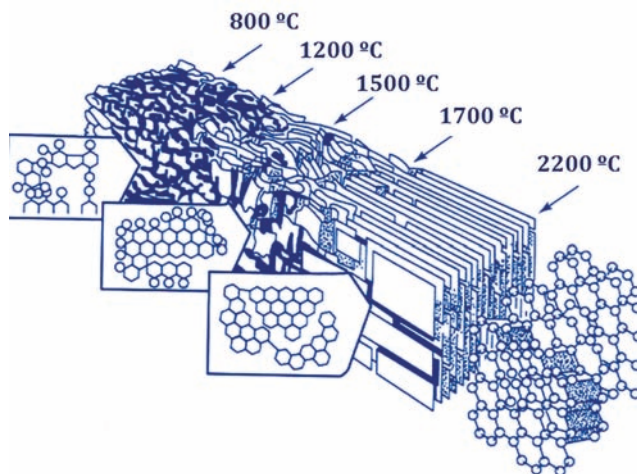


Figura 4. Proceso de carbonización/grafitización. Modelo de Griffiths-Marsh (Griffiths, 1979).

Como se observa en la Figura 4, un material grafitizable (carbonizado) presenta apilamientos relativamente paralelos de las unidades estructurales grafiticas, pero tanto la forma como el tamaño de estas láminas es bastante heterogéneo. Además, presentan una estructura hexagonal poco regular ya que existen numerosas vacantes y heteroátomos. Con el aumento gradual de la temperatura, los planos basales crecen lateralmente al unirse a otros y va disminuyendo el número de defectos presentes en cada lámina. En el rango de temperaturas 2000-2300 °C aparece la estructura turbostrática (Inagaki,

1999), relativamente desordenada, en la que el ordenamiento cristalino es de corto alcance ya que los diferentes apilamientos no poseen ninguna correlación con los adyacentes. A temperaturas superiores a los 2300 °C los apilamientos de los planos basales alcanzan un mayor grado de paralelismo y los heteroátomos desaparecen completamente. El estado final corresponde a una estructura gráfitica policristalina, obtenida a temperaturas superiores a los 2500 °C.

El proceso de obtención de materiales gráfiticos descrito incluye reacciones en fase sólido/líquido, no obstante, este tipo de materiales también se pueden obtener por depósito de carbono, en fase vapor, a partir de hidrocarburos volátiles (metano, etileno, etano, etc.) a temperaturas superiores a 1800 °C, sobre sustratos adecuados (Rodríguez-Reinoso, 1989). Este procedimiento se denomina depósito químico en fase vapor, CVD (del inglés *Carbon Vapor Deposition*).

3. El grafito

Los átomos de carbono en los materiales gráfiticos están unidos en el plano mediante enlaces sp^2 , configurando los planos basales con estructura gráfenica que se encuentran apilados paralelamente y unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals (enlaces π deslocalizados). La distancia entre planos basales es de 0,335 nm. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal (Figura 5), que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; y el grafito romboédrico, que es una forma termodinámicamente menos estable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC (Fanjul, 2002).

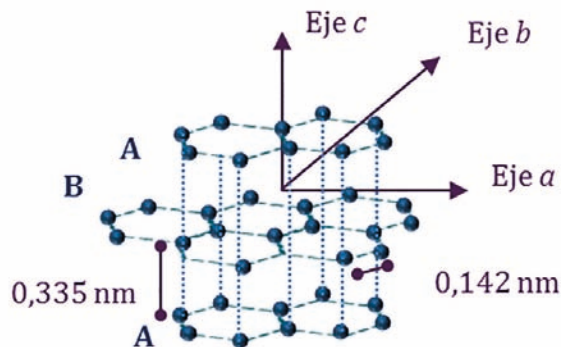


Figura 5. Estructura cristalina del grafito hexagonal (Botas, 2013).

3.1. Tipos de grafito

Los grafitos se pueden dividir en dos grandes grupos, natural y sintético. El grafito natural es un mineral compuesto por carbón grafitico, cualquiera que sea su perfección cristalina (Rodríguez-Reinoso, 1989). Es un mineral relativamente abundante en la naturaleza que está constituido mayoritariamente por carbono (80-90 %) y suele presentar impurezas inorgánicas de distinta naturaleza (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , etc.). Sus propiedades y composición vienen determinadas por su localización geológica (principalmente se encuentra en China, India, Brasil, Corea del Norte y Canadá) y su proceso natural de formación.

El grafito natural se presenta en tres formas: grafito cristalino en escamas, grafito cristalino de veta y grafito amorfo. El *grafito cristalino en escamas (flake)* está constituido por partículas discretas en forma de placas planas con bordes angulosos, redondeados o irregulares. Se encuentra en rocas metamórficas como el mármol gneiss, el cuarzo o la mica. Su contenido en carbono es del 70-96 %. El *grafito cristalino de veta*, como su nombre indica, cristaliza en forma de vetas las cuales se acumulan en grandes *bolsas*. Se cree que su origen se debe al depósito de carbono en fase líquida o gaseosa. Su contenido en carbono es del 80-99 %. El tercer tipo de grafito natural que se conoce es el *grafito amorfo*, se forma a partir de sedimentos ricos en hulla y posee cierta estructura *cristalina*, en la que los *cristales* son muy pequeños y no están bien definidos. Su contenido en carbono es menor del 85 %. Este último tipo de grafito no es adecuado, en principio, para su utilización en la preparación de grafenos por su bajo orden estructural y elevado contenido en materia mineral.

El grafito sintético, fue preparado por primera vez a principios del S. XX, deriva de precursores orgánicos, los cuales deben de ser carbonizados, en la mayor parte de los casos, y grafitizados. Los grafitos comerciales tradicionales son *poligranulares*, término que incluye a todos los grafitos sintéticos compuestos de granos que pueden distinguirse claramente al microscopio, siendo el de tipo *Acheson* y los isótropos los más habituales. El primero de estos grafitos debe su nombre a E.G. Acheson, quien después de patentar un método en 1893 para fabricar carburo de silicio a partir de carbono amorfo y óxido de silicio, descubrió que calentando éste a alta temperatura ($> 2500\text{ }^\circ\text{C}$) se descompone dando lugar a un grafito sintético prácticamente puro. El grafito isótropo se utiliza en la fabricación del *grafito moldeado*. Se calienta una mezcla de coque y un aglomerante (brea de alquitrán

de hulla o de petrólero, generalmente) a baja temperatura (~ 150 °C) para que funda el aglomerante y se mezclen, esta mezcla se prensa, se carboniza y se grafitiza (2600-3000 °C), finalmente puede tener lugar un proceso de mecanizado. La etapa de prensado (extrusión, moldeado o presión isostática) determinará la orientación preferencial de los cristales del grafito. Si se aplica presión isostática, la fuerza se aplica por igual en todas direcciones obteniéndose un producto de naturaleza isótropa a partir del cual se produce el grafito isótropo de alta densidad. En la extrusión, los cristales se alinean en la dirección de la extrusión, mientras que en el moldeado lo hacen en dirección perpendicular a la presión.

El grafito pirolítico, también es un grafito sintético, obtenido por CVD a temperaturas superiores a 1800 °C o por tratamiento térmico de grafitización de un carbono pirolítico (obtenido por CVD). Este tipo de grafitos presentan un alto grado de orientación cristalográfica preferencial del eje *c* (Figura 5). Si el grafito pirolítico se trata a temperaturas superiores a 2500 °C da lugar a un grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, del inglés Highly Ordered Pyrolytic Graphite) (Rodríguez-Reinoso, 1989).

3.2. Propiedades del grafito

El grafito es un **material anisótropo** (Figura 5), lo que hace que algunas de sus propiedades varíen considerablemente cuando se miden a lo largo de las direcciones *ab* (dentro del plano basal) o en la dirección *c* (perpendicular a al plano basal) (Fanjul, 2002).

El grafito es un mineral suave, de color gris a negro y brillo metaloide, es estable, inodoro y no tóxico. Tiene la peculiaridad de que no funde en condiciones normales (presión atmosférica), produciéndose su sublimación a temperaturas del orden de 3725 °C, por lo que es extremadamente refractario. La mayoría de los materiales grafiticos presentan valores de densidad menores de 2,26 g cm⁻³, que es el valor teórico del cristal perfecto, debido a la presencia de imperfecciones estructurales, tales como porosidad, vacantes y dislocaciones. La Tabla 1 resume las principales propiedades físicas del grafito.

Tabla 1. Propiedades físicas del grafito

Forma cristalina	Hexagonal
Parámetro de celda	$a_o = 0,246$ $c_o = 0,671$
Densidad a 25 °C y 1 atm	2,26 g cm ⁻³
Punto de sublimación a 1 atm (estimado)	3725 °C
Punto triple (estimado)	3925 °C
Punto de ebullición (estimado)	4285 °C
Calor de fusión	46,8 kJ mol ⁻¹
Calor de vaporización a gas monoatómico (estimado)	716,9 kJ mol ⁻¹
Electronegatividad de Pauling	2,5

El grafito puede ser considerado como semimetal en la dirección *ab*, presentando una buena conductividad eléctrica, siendo aislante en la dirección *c*. Esto es debido a su estructura atómica; la banda de valencia más alta está solapada con la banda de conducción más baja vacía, y los cuatro electrones de valencia deslocalizados forman una banda de conducción parcialmente ocupada entre los planos basales. Estos electrones se pueden mover fácilmente por el plano basal (Fanjul, 2002) En la dirección *c*, el espacio entre los planos basales es comparativamente grande y no hay un mecanismo para que los electrones se muevan de un plano a otro. La resistividad eléctrica del grafito aumenta con la temperatura en el plano basal, al igual que lo hace en los metales, mientras que en la dirección *c* disminuye ligeramente.

Desde el punto de vista de sus **propiedades térmicas**, la conductividad y la expansión térmica están fuertemente condicionadas por la anisotropía del grafito. Es un buen conductor en la dirección *ab*. Sin embargo, la conductividad térmica en la dirección *c* cae de manera importante, siendo en esa dirección un buen aislante a temperatura ambiente.

La expansión térmica depende de la fortaleza del enlace atómico, por lo que también presenta una elevada anisotropía. La distancia entre los átomos de carbono, al igual que en el resto de los materiales de carbono, dependerá de la temperatura. En el plano basal, dirección *ab*, presenta baja expansión térmica, inferior a la de mayor parte de los materiales. Mientras que en la dirección *c* donde los enlaces son más débiles, la expansión térmica superará a la del eje *ab* en un orden de magnitud.

En relación con sus **propiedades mecánicas**, el grafito se deslaminar fácilmente en la dirección *c*, donde la fuerza de los enlaces es baja, mientras que en el plano basal la fortaleza del enlace es mucho mayor y por tanto su ruptura es difícil.

Químicamente, es uno de los materiales más inertes. Es resistente a la mayoría de los ácidos, bases y agentes corrosivos. La principal excepción a su excelente resistencia química son los elementos del grupo 16 (oxígeno, azufre, selenio y telurio) (Fanjul, 2002).

Su reactividad química también se ve afectada por su anisotropía, por este motivo será mucho más inerte en los planos basales que en los bordes o que en los defectos estructurales de los planos (Walker 1990). Por ello, los materiales grafiticos constituidos por grandes cristales y pocos defectos son los menos reactivos.

3.3. Aplicaciones tradicionales del grafito

El grafito natural comenzó a explotarse en torno al año 1564 cuando se descubrió la primera mina de este mineral desconocido por aquel entonces, que fue denominado plumbagina, ya que presentaba un color gris parecido al del plomo y al igual que este dejaba marcas cuando se pasaba por una superficie.

En 1795 se mezcló polvo de grafito con arcilla, cortando el producto resultante en pequeñas barras que luego se cocían, nació así el primer lápiz. En el último siglo, la aparición de los grafitos sintéticos ha ampliado el ámbito de aplicaciones. Además de para fabricar la mina de los lápices, entre sus aplicaciones más comunes, se utiliza para hacer ladrillos y crisoles. Es un buen lubricante sólido y se emplea en la fabricación de diversas piezas en ingeniería como pistones, juntas, arandelas, rodamientos, etc.

Al ser uno de los materiales más refractarios, se emplea en la industria metalúrgica, siendo usado en la producción de ladrillos de magnesita-grafito para hornos de arco eléctrico, en refractarios de alúmina-grafito para la colada continua, ya que aporta propiedades de resistencia al impacto térmico y a la corrosión de los refractarios de alúmina. También se utiliza en la manufactura de crisoles y en la fabricación de componentes de cohetes, fuselajes, reactores nucleares, etc. Se emplea en revestimientos, como recubrimiento de explosivos,

de fundición de hierro y acero; en recubrimientos para frenos y en aleaciones metálicas. Además también se emplea para aumentar el contenido en carbono de los aceros.

Debido a que es autolubrificante y ligero se usa en la industria aeronáutica y en la fabricación de submarinos para hacer conductores para motores y otros equipos eléctricos, así como en la sinterización, donde se mezcla grafito de alta pureza con polvos de metal para obtener fórmulas específicas empleadas en la industria automotriz.

Por ser buen conductor de la electricidad se utiliza en la elaboración de electrodos. En la industria química se emplea en la fabricación de caucho, explosivos y pulimentos. También en la elaboración de fibras y municiones, como agente aislante en las coladas de acero y como relleno para juntas y cojinetes, así como componente en la elaboración de pinturas y pigmentos.

4. El grafeno

La comisión de la IUPAC ha establecido que: «*anteriormente, se han utilizado para el término grafeno descripciones como capas de grafito, capas de carbono u hojas de carbono... no es correcto utilizar, para una sola capa, un término que incluya el término grafito, que implica una estructura tridimensional. El término grafeno debe ser usado sólo cuando se trata de las reacciones, las relaciones estructurales u otras propiedades de capas individuales*». En este sentido, el grafeno ha sido definido como un *hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de sólo seis átomos de carbono*. Sin embargo, el término *grafeno* actualmente se suele aplicar de manera incorrecta para hacer referencia a agrupaciones de varias láminas de grafeno, generalmente usando los términos *grafeno mono-capa*, *bi-capa* y *multi-capa* (< 10), ya que sus propiedades son diferentes (Singh, 2011). El grafeno (Figura 6) es un material bidimensional, donde cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana con una estructura semejante a la de un panel de abeja.

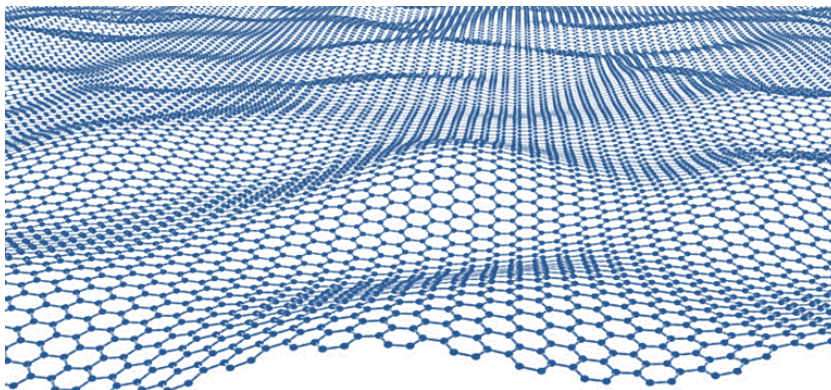


Figura 6. Lámina de grafeno.

Este material, y en general todos los cristales bidimensionales, han pasado inadvertidos durante mucho tiempo, ya que basándose tanto en cálculos teóricos (Landau, 1937) como en observaciones experimentales (Mermin, 1968), se creía que los materiales bidimensionales no existían sin formar parte de estructuras tridimensionales.

4.1. Propiedades del grafeno

El grafeno es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza (su espesor es el correspondiente a un solo átomo de carbono), lo que le confiere algunas de sus extraordinarias propiedades, las cuales se resumen a continuación:

- Es casi completamente transparente y tan denso, que ni siquiera el helio lo puede atravesar.
- Es mucho más resistente que el acero (200 veces) y más duro que el diamante.
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Es un excelente conductor térmico.
- Es capaz de soportar la radiación ionizante.
- Prácticamente no tiene efecto Joule, se calienta menos al conducir los electrones.
- Tiene una alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de efecto de campo (Field-Effect Transistor o FET, en inglés).
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

Pero, posiblemente, la característica más interesante del grafeno está relacionada con su conductividad eléctrica. Tiene un gap nulo (Figura 7) lo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y como un semiconductor (González Carmona, 2010), en el que los electrones se mueven a gran velocidad, debido a que se comportan como cuasipartículas sin masa. Además, presenta un efecto llamado efecto Hall cuántico, que implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser cero (su valor mínimo depende de la constante de Planck y la carga del electrón). Debido a las propiedades anteriores, los electrones del grafeno pueden moverse libremente por toda la lámina y no se quedan aislados en zonas de las que no pueden salir (Singh, 12011).

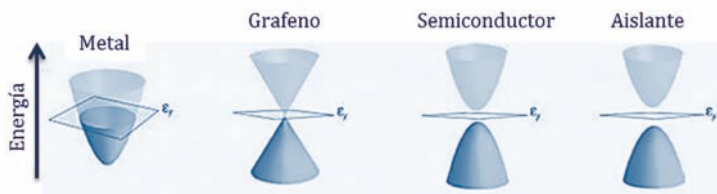


Figura 7. Bandas de energía de los distintos tipos de materiales (González Carmona, 2010).

4.2. Síntesis del grafeno

La **exfoliación mecánica**, que fue empleada por K. Novoselov y A. Geim para aislar el grafeno por primera vez (Novoselov, 2004) ya había sido empleada con anterioridad con el propósito de obtener láminas delgadas a partir de HOPG (Reinoso, 2011). El método consiste en ir separando las capas de HOPG manualmente con cinta adhesiva. Para ello se pega la cinta adhesiva sobre el grafito (Figura 8a) y después se despega lentamente (Figura 8b); este proceso se repite con el grafito que está depositado en la cinta, hasta que se consigue tener una sola lámina de grafeno.

Actualmente este procedimiento se está simplificando. En lugar de las múltiples exfoliaciones, se presiona el grafito sobre una superficie, generalmente Si/SiO₂, y se frota suavemente la cinta por la otra cara para asegurar un contacto entre el HOPG y el sustrato (Figura 8c), finalmente se retira lentamente la cinta (Figura 8d) dejando láminas de grafeno depositadas sobre el sustrato, junto con grafenos de varias capas y material grafitico. Una vez depositadas las láminas es necesario localizarlas, generalmente empleando un microscópico óptico, siendo un proceso tedioso que consume mucho tiempo.

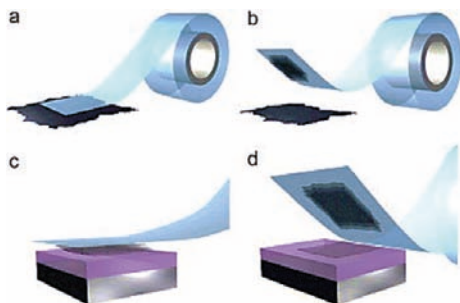


Figura 8. Representación de la exfoliación micromecánica de un grafito (Novoselov, 2012).

Con este procedimiento se obtienen grafenos de gran calidad estructural y gran tamaño (~ 200 μm). Sin embargo tiene grandes inconvenientes ya que es totalmente manual, el rendimiento es muy bajo y, además, no es posible posicionar estas láminas de manera controlada.

Por los motivos anteriormente expuestos, la exfoliación mecánica tal y como se ha realizado en sus inicios no es un método a emplear industrialmente (Figura 9). Entre los distintos métodos disponibles, generalmente los procedimientos que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio *razonable*. Por otro lado, los que sí permiten una elevada producción de monoláminas, dan lugar a grafenos con más defectos y por lo tanto, con peores propiedades eléctricas (Figura 9).

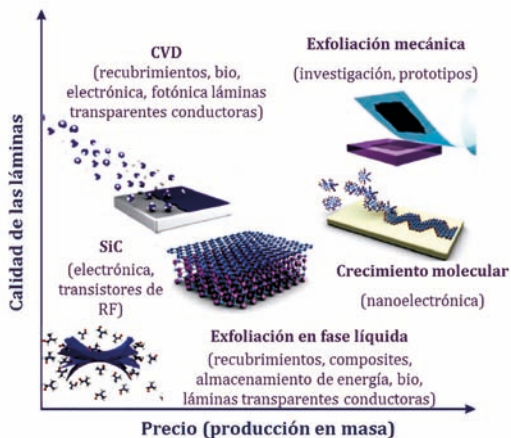


Figura 9. Precio de la producción en gran escala de grafenos frente a la calidad de las láminas. Entre paréntesis se mencionan algunas de las posibles aplicaciones de los materiales grafénicos según el método de síntesis. (Figura adaptada del artículo [Novoselov, 2012]).

Una alternativa a la exfoliación mecánica (Figura 10a) (Bonaccorso, 2012; Inagaki, 2011) es la **exfoliación en fase líquida** (Figura 10d), éste método se basa en aumentar la distancia interlaminar de las capas del grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) y poder separar las láminas grafénicas, generalmente empleando ultrasonidos. Entre las distintas estrategias que se emplean se incluye la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl, SbF₅, AsF₅, H₂O₂, H₂SO₄, etanol o ácido acético, entre otras) (Bonaccorso, 2012) o polímeros (Bonaccorso, 2012; Green, 2009). El principal inconveniente de este procedimiento es que los compuestos de intercalación necesitan largos tiempos de ultrasonidos, que conducen a la formación de láminas individuales de pequeño tamaño, a la vez que se generan defectos estructurales. La ventaja es que permite obtener grafenos con elevados rendimientos y a bajo coste (Figura 9).

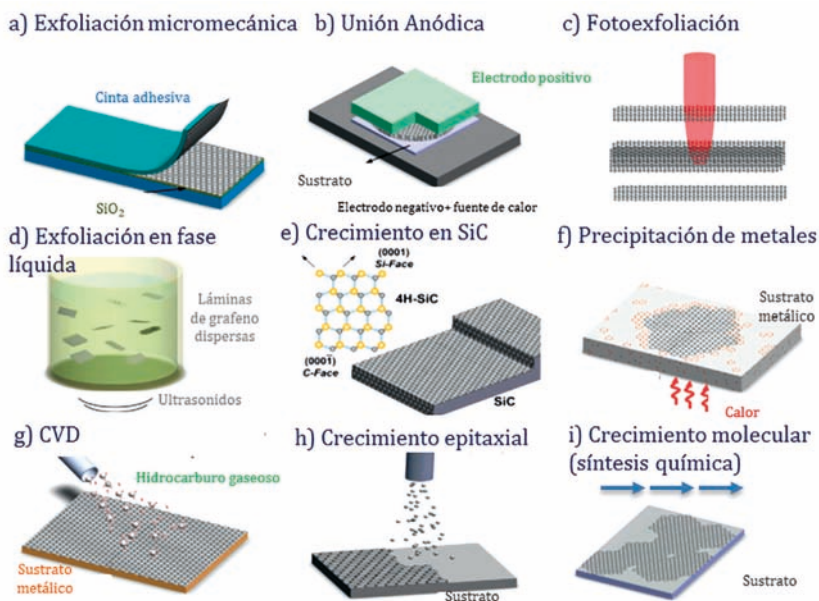


Figura 10. Representación esquemática de distintas técnicas para producir grafenos (figura adaptada del artículo [Bonaccorso, 2012]).

Si previamente se oxida el grafito (**vía química**) se acortan considerablemente los tiempos de ultrasonidos requeridos para separar las láminas. Además, ésta es una de las alternativas que

mejores rendimientos ofrece actualmente, y que es fácilmente controlable. Al oxidar el grafito casi se triplica la distancia interlamina (de 0,335 a ~0,9 nm) debido a la incorporación de los grupos oxigenados, los cuales además aumentan la hidrofilia de las láminas favoreciendo su exfoliación para obtener **óxido de grafeno** (GO), que posteriormente es reducido a grafeno (Figura 11). Aunque la estructura del óxido de grafeno es un tema que se sigue debatiendo, los últimos estudios parecen confirmar que contienen grupos epóxido, hidroxilo (principalmente en el interior de la lámina) y grupos carboxilo (en los bordes de la lámina o defectos) (Dreyer, 2010).

La vía química permite obtener grafenos de características muy variadas tanto en relación con el tamaño de lámina como el grado y tipo de funcionalización, siendo posible actuar sobre el procedimiento de oxidación (Botas 2013), el procedimiento de reducción (Fernández-Merino, 2013; Botas, 2012; Botas 2013) o a través de la selección del grafito de partida (Botas 2012). Es uno de los procedimientos más utilizados por su versatilidad, fácil escalado y relativamente bajo coste. Entre los procedimientos para la **reducción del óxido de grafeno** más ampliamente estudiados destacan la reducción química con distintos reactivos, siendo la hidracina el más común (Stankovich, 2007), la reducción térmica, que puede estar asistida por microondas o llevada a cabo bajo diferentes atmósferas (Kaniyoor, 2011), la reducción electroquímica (Sundaram, 2008), así como la combinación de varios métodos, tales como la reducción química-“termal annealing” o reducción térmica-hidrogenación (Kaniyoor, 2011). En este sentido la exfoliación-reducción térmica del óxido de grafito es una interesante alternativa a la reducción química para la preparación de materiales grafénicos (Gao, 2010), en la que la exfoliación del óxido de grafito y su reducción térmica a grafeno ocurren en un solo paso. La eficiencia con la que se pueden obtener láminas de grafeno individuales por expansión térmica y la calidad de las láminas resultantes depende del grado de oxidación del grafito y de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el tratamiento térmico.

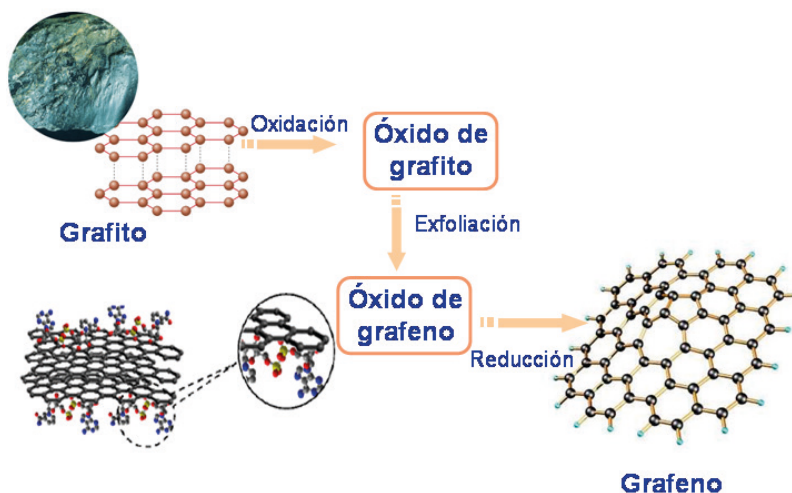


Figura 11. Representación esquemática de la obtención de grafeno por vía química a partir de grafito.

Otra opción es la **intercalación de metales alcalinos**, formando así un compuesto de intercalación del grafito con el metal alcalino (generalmente potasio, KC_8) el cual se puede tratar térmicamente con vapor de isopreno para que las moléculas de isopreno reaccionen con el potasio y polimericen, lo que provoca la exfoliación del grafito (Terrones, 2009), también se puede emplear etanol en lugar de isopreno, las láminas de grafeno obtenidas de esta manera suelen estar enrolladas o presentar ondulaciones, especialmente en los bordes, denominándose por ello *nanoscrolls*. Si se hace reaccionar con tetrahidrofurano (THF) se forma un compuesto, $K(THF) \times C_{24}$, que exfolia espontáneamente en N-metilpirrolidona (NMP) para dar láminas de grafeno monocapa y nanoribbons. Los grafenos producidos de esta manera estarán cargados negativamente y serán sensibles al aire (Terrones, 2009).

La **apertura de nanotubos y nanofibras** da lugar a grafenos denominados *nanoribbons*, ya que son estrechos y alargados. Actualmente existen varios métodos para preparar nanoribbons (Terrones, 2010), como la intercalación-exfoliación, que implica tratamientos con NH_3 líquido y Li, y la posterior exfoliación utilizando HCl y tratamientos térmicos (Figura 12a) (Cano-Márquez, 2009;

Elías, 2010) o la ruta química, donde se emplean ácidos y agentes oxidantes (por ejemplo H_2SO_4 y $KMnO_4$) para comenzar a romper los enlaces C-C (Kosynkin, 2009). En los métodos catalíticos (Figura 12c) nanopartículas metálicas *cortan* el nanotubo longitudinalmente (Huang, 2008; Terrones, 2009), también se puede hacer pasar una corriente eléctrica a través del nanotubo, método eléctrico (Huang, 2008) (Figura 12d) o incrustar los nanotubos en una matriz polimérica para cortarlos con un plasma de Ar, método fisicoquímico (Berger, 2006).

Los grafenos obtenidos por este procedimiento son de peor calidad que los obtenidos por exfoliación mecánica de grafito debido a la presencia de defectos en los bordes, pero se puede controlar su tamaño con facilidad y, por su forma de cinta, pueden ser de gran interés en ciertas aplicaciones, principalmente en electrónica. Así, uno de los retos principales en este campo es la eliminación de los defectos de los bordes y la producción de nanoribbons a partir de otros materiales (BN, MoS_2 , WS_2 , ZnO, TiO_2) (Huang, 2008).

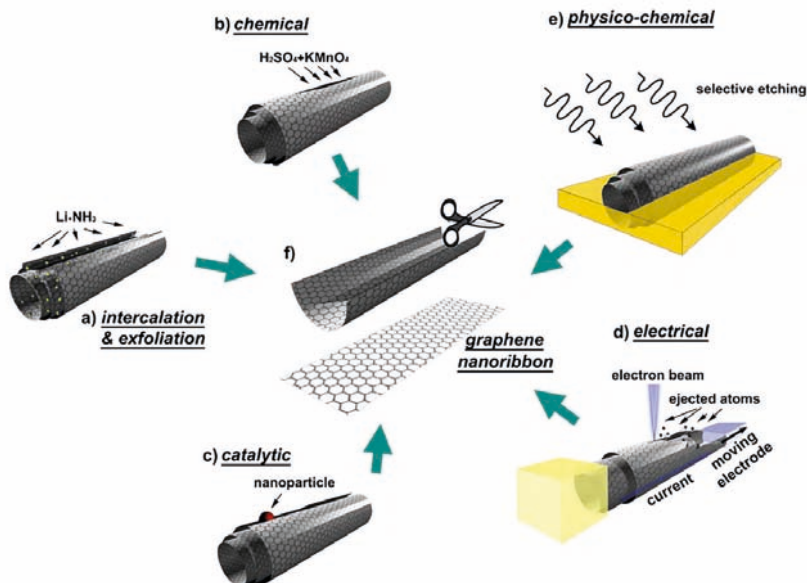


Figura 12. Esquema de las diferentes formas de obtener nanoribbons: a) intercalación-exfoliación, b) ruta química, c) método catalítico, d) método eléctrico, e) método fisicoquímico, f) nanoribbon (Huang, 2008).

Los procedimientos revisados hasta aquí forman parte del grupo de los denominados métodos descendentes (*top-down*), producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Existen además los denominados ascendentes (*bottom-up*) en los que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno. Éste es el caso de la **descomposición térmica de carburo de silicio** (Figura 10e), que consiste en el tratamiento térmico de cristales de carburo de silicio, lo que causa la eliminación por evaporación de los átomos de silicio, provocando así una grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono (Berger, 2004). Sin embargo, el control sobre el número de láminas, la separación de las láminas del sustrato y/o la transferencia de las mismas a otros sustratos, son etapas que aún deben ser perfeccionadas para poder utilizar este procedimiento a gran escala (Berger, 2006; Huang, 2008).

Otros métodos *bottom-up* son el **crecimiento molecular** de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno (Figura 10i) o policarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados, para producir policarburos aromáticos denominados *nanografenos* (Kim, 2009) o el **CVD** (Figura 10g), que se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico (los más empleados son el cobre y el níquel) (Kim, 2009) donde los átomos de carbono resultantes de la descomposición se reorganizan, produciendo así una o varias láminas de grafeno (Li, 2009). Mediante el control de las orientaciones cristalográficas del sustrato metálico se pueden obtener grafenos de tamaño considerable, en teoría sólo limitado por el tamaño del sustrato. A pesar de que es un proceso muy lento ya se está empleando para la producción industrial de grafenos, debido a la buena calidad y bajo coste de las láminas de grafeno producidas (Figura 9).

Existen otros métodos, como los electroquímicos (Figura 10b), la fotoexfoliación (Figura 10c) o la segregación y precipitación del carbono presente en sustratos metálicos (Figura 10f). Dada la intensa actividad investigadora en la búsqueda de nuevas vías de síntesis o la mejora de las ya existentes, es de esperar importantes avances en un periodo corto de tiempo.

4.3. Aplicaciones y perspectivas de futuro

Actualmente se están desarrollando prototipos de grafeno para informática, concretamente para transistores de microprocesadores. De hecho se han conseguido transistores de efecto de campo de grafeno (G-FET, por sus siglas en inglés: Graphene Field-Effect Transistor) 10 veces más rápidos que los de silicio (Wang, 2009). Estos chips alcanzan velocidades de hasta 1000 GHz. También se han diseñado discos duros del mismo tamaño de los de hoy día, pero capaces de almacenar 1000 veces más información. Estos prototipos son muy prometedores, pero al ser necesario emplear grafenos de alta calidad para su desarrollo, aún queda un largo camino para verlos en el mercado (Novoselov, 2012).

En el campo de la electrónica se están desarrollando tintas conductoras basadas en grafeno que pueden ser utilizadas para fabricar antenas de identificación por radiofrecuencia (RFID, por sus siglas en inglés: Radio Frequency Identification Device) y contactos eléctricos para pantallas flexibles. En aviación, el Pentágono ha asignado tres millones de dólares a la Universidad de Princeton para que desarrolle diminutas hojas de grafeno que, añadidas al combustible empleado en los motores de los aviones supersónicos, consigan una optimización en su funcionamiento y una reducción en el consumo y la contaminación ambiental (www.grafeno.com).

Ya existen sensores basados en grafenos para numerosas aplicaciones. Este es el caso de un sensor de bajo consumo y masa que ha sido desarrollado por la NASA (por sus siglas en inglés: National Aeronautics and Space Agency) para el análisis de la atmósfera. El objetivo de este dispositivo es medir oxígeno atómico (formado por la disociación de O_2 provocada por la radiación UV del sol) en la parte superior de la atmósfera (www.nasa.gov). Además, la NASA está colaborando con el Instituto Tecnológico de Massachusetts, MIT, para producir grandes láminas de grafeno por CVD, con la finalidad de sustituir a los instrumentos, relativamente grandes, que actualmente emplean para detectar las tensiones internas y el estrés de los materiales que integran sus satélites (www.nasa.gov). Existen sensores de grafeno que no sólo son capaces de medir un determinado parámetro, sino que también pueden almacenar esta información, como el sensor de temperatura creado por la empresa *Thin Film Electronics ASA* de Oslo (Figura 13a) (www.thinfilm.no).

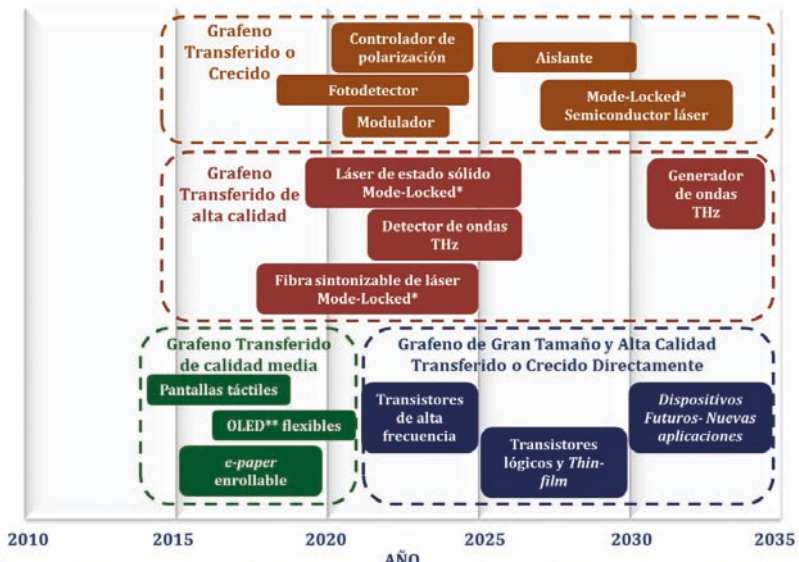
Y cómo no, el grafeno está revolucionando el mundo de la tecnología móvil y las pantallas táctiles, ya que permite desarrollar pantallas flexibles, planas y transparentes y móviles ultrafinos (Figura 12b) (www.graphenea.com). El desarrollo de la tecnología móvil va necesariamente asociado al desarrollo de los sistemas de almacenamiento de energía, donde sus propiedades electroquímicas, su espesor y su alta área superficial han propiciado su uso en el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía, entre ellos baterías.



Figura 13. Dispositivos basados en grafeno: a) sensor de temperatura desarrollado por la empresa Thin Film Electronics ASA, b) teléfono móvil flexible desarrollado por la empresa NOKIA.

Actualmente todos estos dispositivos están en la fase de prototipo y aún falta un tiempo para que sean una realidad. Dado que las diferentes aplicaciones requieren diferentes calidades de grafeno, es de esperar que las que requieren grafenos de calidad más baja sean las primeras en estar en el mercado, seguramente en pocos años, mientras que las que necesiten calidades superiores pueden tardar aún décadas.

En base a la evolución de la investigación (proyectos en curso) y los desarrollos tecnológicos alcanzados, Novoselov y colaboradores (Novoselov, 2012) han elaborado una agenda a 20 años vista (Figura 14). Según este *mapa de ruta* las pantallas táctiles flexibles serán una realidad en pocos años (2012-2018), abriendo así las puertas a una gran variedad de dispositivos flexibles. Calculan el desarrollo de los primeros prototipos de *papel electrónico* para 2015. Pero su comercialización vendrá determinada por la capacidad de preparar grafeno con la calidad suficiente. Calculan que el desarrollo de redes de comunicaciones inalámbricas ultraveloces, o de dispositivos ultraprecisos de diagnóstico médico no será factible hasta finales de la década de 2020. En el mismo sentido estiman que a partir de 2030, se podría pensar en construir diminutas sondas de grafeno con las que transportar fármacos teledirigidos contra tumores y, en último término, sustituir al silicio.



*Mode-locking es una técnica óptica por la que se puede producir con un láser pulsos de luz extremadamente cortos pulsos, de pico o femtosegundos. **OLED (Organic Light-Emitting Diode) diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan, a una determinada estimulación eléctrica, generando y emitiendo luz por sí mismos.

Figura 14. Línea temporal de las posibles aplicaciones futuras de los materiales gráfenicos en base a los proyectos actuales. Aplicaciones fotónicas (en naranja), ópticas (en rojo), de las pantallas de grafeno (en verde) y electrónicas (en azul). (Figura adaptada del artículo [Novoselov, 2012].)

El grafeno es un cristal único en el sentido de que combina muchas propiedades mecánicas y electrónicas superiores a las de cualquier otro material. Por ello es lógico pensar que además de sustituir a otros materiales en aplicaciones ya existentes, aparezcan nuevas aplicaciones específicas para este material, lo que posiblemente conllevará el desarrollo de nuevas tecnologías (Novoselov, 2012).

El avance tecnológico en el desarrollo de nuevos dispositivos se refleja en la generación de nuevas patentes. Las últimas cifras de patentes relacionadas con el grafeno muestran un fuerte aumento desde 2007. A finales de 2012 había 7351 patentes y solicitudes de patente en todo el mundo. La mayor parte de ellas (2200) son de instituciones y empresas chinas. EE.UU. ocupa el segundo lugar con 1754 patentes. El Reino Unido, cuna del grafeno, tiene 54 (www.bbc.co.uk).

La Unión Europea está haciendo grandes inversiones en la investigación sobre grafeno. Un ejemplo de ello es la asignación, por parte de la Comisión Europea, dentro del Programa de Tecnologías Emergentes Futuras (FET, *Future Emergent Technology*), de 1.000.000.000 € al consorcio Graphene-Flagship (www.graphene-flagship.eu). El objetivo es potenciar el desarrollo de los materiales de grafeno para diversas aplicaciones durante un periodo de 10 años. El consorcio integra centros de investigación y empresas de distintos países europeos, con la capacidad de ir incorporando nuevas ideas y grupos a lo largo de dicho periodo.

Referencias:

BERGER, C. et al. (2004). «Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics». *The Journal of Physical Chemistry B* 108, pp.19912-19916.

— (2006). «Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene». *Science* 312, pp.1191-1196.

BONACCORSO, F. et al. (2012). «Production and processing of graphene and 2d crystals». *Materials Today* 15 (12), pp. 564-589.

BOTAS, C., et al. (2012). «Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure». *RSC Advances* 2, pp. 9643–9650.

—(2012). «The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide». *Carbon* 50, pp. 275-282.

—(2013). «Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide». *Carbon* 52, 476-485.

—(2013) «Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods». *Carbon*, en prensa.

BOTAS, C. (2013). *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo.

CANO-MARQUÉZ, A.G. et al. (2009). «Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes». *Nano Letters* 9, pp. 1527-1533.

DREYER, D.R. (2010). «The chemistry of graphene oxide». *Chem. Soc. Rev.* 39, pp. 228–40.

ELÍAS, A.L. et al. (2010). «Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels». *Nano Letters* 10, pp. 366-372.

FANJUL, F. (200). *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo.

FERNÁNDEZ-MERINO, M.J. et al. (2013). «Identifying efficient natural bioreductants for the preparation of graphene and graphene-metal nanoparticle hybrids with enhanced catalytic activity from graphite oxide». *Carbon* 63, pp. 30-44.

FRANKLIN, R. E. (1951). «Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons», *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* 209, pp. 196-218.

GAO, X. et al. (2010). «Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design». *J Phys Chem C* 114, 832–842.

GEIM, A. K. & NOVOSELOV, K. S. (2007). «The rise of graphene», *Nature Materials* 6, pp. 183–191.

GONZÁLEZ CARMONA, J. et al. (2010) «Electrónica del grafeno». *Investigación y ciencia* 408, pp. 42-48.

GREEN, A.A. & HERSAM M.C. (2009). «Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation». *Nano Letters* 9, pp. 4031-4036.

GRIFFITHS, J.A. & MARSH, H. (1979). *Proceedings 14th Biennial Conference on Carbon*, vol. 117, A.C.S., Penn State University, USA: INED.

HUANG, H. et al. Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC (0001). *ACS Nano* 2008; 2 (12), pp. 2513-2518.

INAGAKI, M. et al. (1999). *Stress Graphitization en Chemistry and Physics of Carbon*, vol.26, P.A. Thrower and L.R. Radovic, New York.

– (2011) «Graphene: preparation and structural perfection». *Journal of Materials Chemistry* 21, pp. 3280–3294.

JIAO, L. et al. (2009). «Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes». *Nature* 458, pp. 877-880.

KANIYOOR, A. et al. (2011). «Wrinkled graphenes: a study on the effects of synthesis parameters on exfoliation–reduction of graphite oxide». *J Phys Chem C* 115, pp.17660–17669.

KIM, K.S et al. (2009). «Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes». *Nature*; 457, pp.706-710.

KOSYNKIN, D.V. et al. (2009). «Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons». *Nature*; 458, pp. 872–876.

LANDAU, L.D. (1937). «Zur Theorie der phasenumwandlungen II». *Physikalische zeitschrift der Sowjetunion* 11, pp. 26–35.

Li, X. et al. (2009). «Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils». *Science* 324 (5932), pp. 1312-1314.

MERMIN, N.D. (1968). «Crystalline order in two dimensions». *Physical Review* 176, pp. 250–254.

NOVOSELOV, K.S. et al. (2004) «Electric field effect in atomically thin carbon films». *Science* 306, pp. 666.

– (2012). «A roadmap for graphene». *Nature* 2012; 490, pp. 192-200.

REINOSO, F. (2011). «Alótropos del carbono: Experimentos de laboratorio que se hacen famosos años después». *Boletín del GEC* 19, pp. 1-3.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (1989). «Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbón», *Carbon* 27, pp. 305-312.

SINGH, V. et al. (2011). «Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 56, pp. 1178–1271.

STANKOVICH, S. et al. (2007). «Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide». *Carbon* 45, pp. 1558–1565.

SUNDARAM, R.S. et al. (2008). «Electrochemical modification of graphene». *Adv Mater* 20, pp. 3050–3053.

TERRONES, M. (2009) «Unzipped Nanotubes». *Nature* 485, pp. 845-846.

– (2010). «Graphene and graphite nanoribbons, pp. Morphology, properties, synthesis, defects and applications». *Nano Today* 5, pp. 351-372.

WALKER, P.L. (1990). «Carbon, pp. an old but new material revisited». *Carbon* 28, pp. 261-279.

WANG, H. et al. (2009). «Graphene Frequency Multipliers». *IEEE Electron Device Letters* 30, pp. 547-549.