



La revolución de la Física del carbono: fullerenos, nanotubos, grafeno

J. González
Instituto de Estructura de la Materia

XI Semana de la Ciencia de Madrid

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Tabla Periódica de los Elementos

Legend (Left):

- Alkalinos (Yellow)
- Alcalinotérreos (Orange)
- Metales de transición (Pink)
- Lantánidos (Light Blue)
- Actinidos (Light Purple)
- Metales del bloque p (Light Green)
- No metales (Light Cyan)
- Gases nobles (Light Blue)

Legend (Right):

- Solid (White)
- Liquid (Light Blue)
- Gas (Light Green)
- Synthetic (Light Purple)

Note: The carbon element (C) is circled in red in the original image.

Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah <http://www.ptable.com>

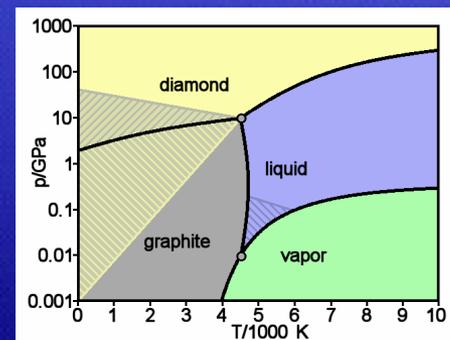
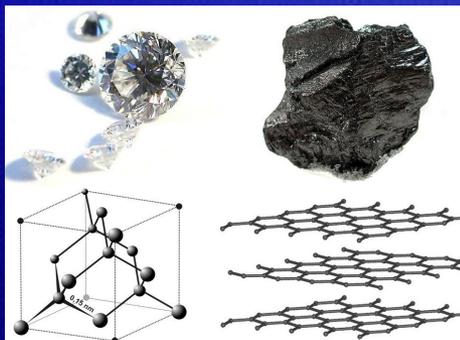
(M. Dayah, *Dynamic Periodic Table*, de Ptable: <http://www.ptable.com>)

El carbono es el elemento químico más estudiado, es el elemento central de la biología y la medicina, y también fundamental en la producción de energía y conservación del medio.

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

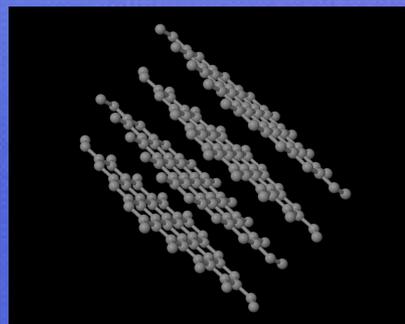
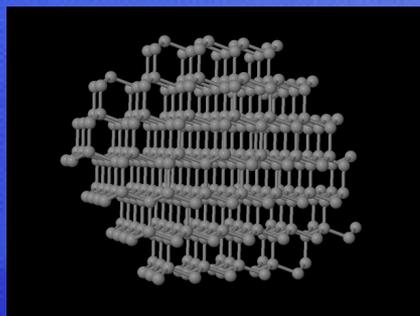
Hasta mediados de la década de los 80, sólo se conocían dos formas cristalinas del carbono, con características completamente diferentes:

- el diamante, sólido transparente con estructura cristalina cúbica, de gran rigidez, que lo convierte en el material con mayor dureza y conductividad térmica de todos los conocidos
- el grafito, mineral de color gris oscuro con estructura de láminas apiladas, que tienen tendencia al deslizamiento y hacen de él un buen lubricante

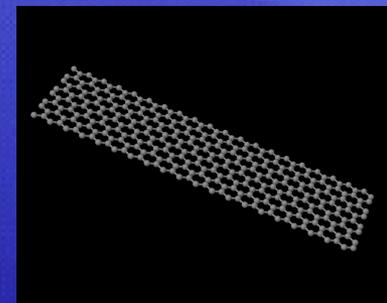
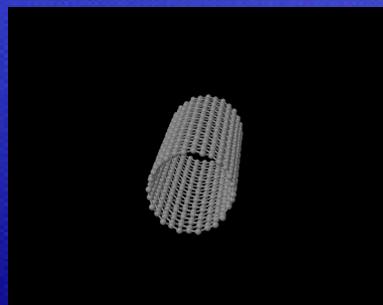
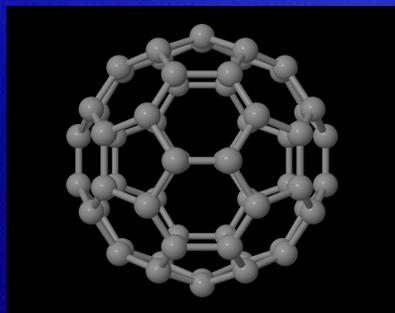


FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Podría parecer sorprendente que un mismo elemento químico pueda dar lugar a materiales con características tan diferentes. Esto deriva en última instancia de la diferente forma en que se enlazan los átomos de carbono, que están conectados con 4 vecinos próximos en la red del diamante y únicamente con 3 en las láminas del grafito.

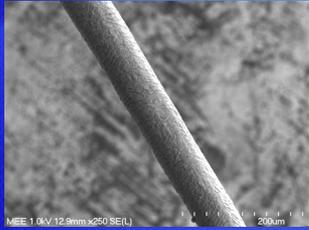


Veremos en esta charla cómo el enlace característico de las láminas de grafito está en el origen de una serie de nuevos materiales, descubiertos desde mediados de la década de los 80.

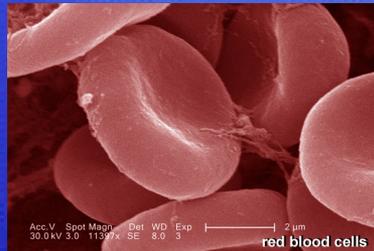


FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

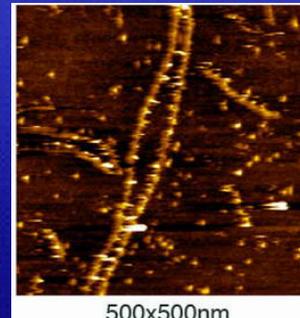
Los fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno nos colocan en el terreno de la nanotecnología



grosor de un cabello humano
 $\sim 0.1 \text{ mm}$

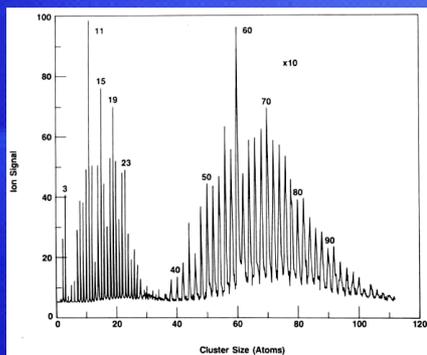


tamaño de glóbulos rojos
 $\approx 7 \mu\text{m} = 0.007 \text{ mm}$

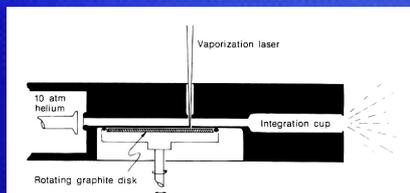


grosor de la molécula de ADN
 $\sim 10 \text{ nm} = 0.01 \mu\text{m}$

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO



Con anterioridad al descubrimiento de la molécula de C_{60} , investigadores de la Exxon Company ya habían recurrido a la vaporización con láser del grafito, produciendo toda una serie de agregados con una secuencia peculiar de masas. (gráfico sacado de E. A. Rohlfing *et al.*, J. Chem. Phys. 81, 3322 (1984))



En 1985, Harold Kroto se une a Robert Curl y Richard Smalley para observar el resultado de la vaporización del grafito, con la idea de simular en el laboratorio la producción de agregados de carbono observados en el medio interestelar.

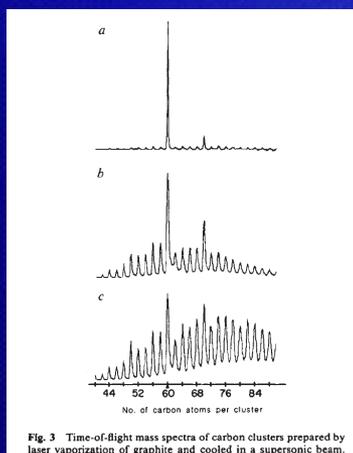


Fig. 3 Time-of-flight mass spectra of carbon clusters prepared by laser vaporization of graphite and cooled in a supersonic beam.

En el experimento llevado a cabo por Kroto, Curl y Smalley, pudieron observar que la variación de la atmósfera de helio llevaba a optimizar la producción de agregados con exactamente la masa de 60 átomos de carbono.

Su contribución genial, por la que recibieron el premio Nobel de Química en 1996, fue postular que la geometría de la molécula debía corresponder a una estructura poliédrica cerrada.

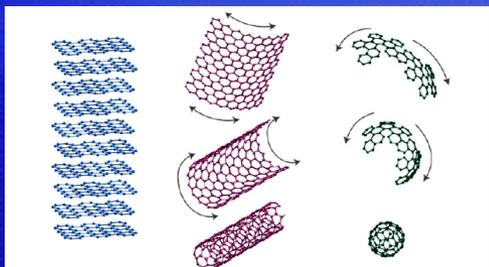
(gráfico sacado de H. W. Kroto *et al.*, Nature 318, 162 (1985))

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO



Kroto, Curl y Smalley propusieron que el agregado de 60 átomos de carbono debía tener la misma forma que un balón de fútbol, es decir, forma de icosaedro truncado, con los átomos de carbono en los vértices.

(NASA Jet Propulsion Laboratory, CALTECH)

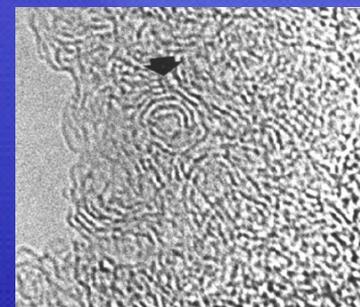


Para apoyar su idea, pensaban que la vaporización del grafito debía separar las láminas, y que los fragmentos resultantes podían recomponerse juntando los enlaces sueltos de los bordes para formar una estructura cerrada de mayor estabilidad.

(A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nature Mater. 6, 183 (2007))



Hoy en día sabemos que en cualquier producto de la combustión del carbono hay multitud de agregados, muchos de los cuales corresponden a estructuras cerradas de fullerenos y nanotubos.



(P. J. F. Harris, A. Burian and S. Duber, Phil. Mag. Lett. 80, 381 (2000))

(P. J. F. Harris, A. Burian and S. Duber, Phil. Mag. Lett. 80, 381 (2000))

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

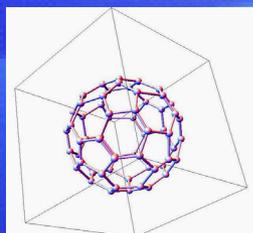
Kroto, Curl y Smalley dieron el nombre de fullereno a la molécula de C_{60} para hacer honor al arquitecto e inventor americano Richard B. Fuller, que había popularizado las llamadas cúpulas geodésicas, caracterizadas por tener forma esférica.



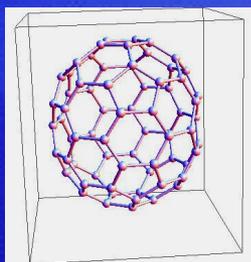
Las cúpulas geodésicas están formadas por redes de triángulos, que se agrupan en conjuntos de hexágonos en casi toda su extensión, y se curvan por un número reducido de pentágonos. En arquitectura han dado lugar a propuestas innovadoras, de gran economía y estabilidad.



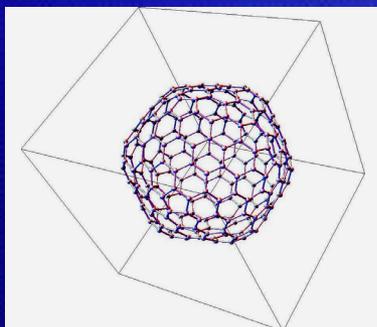
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO



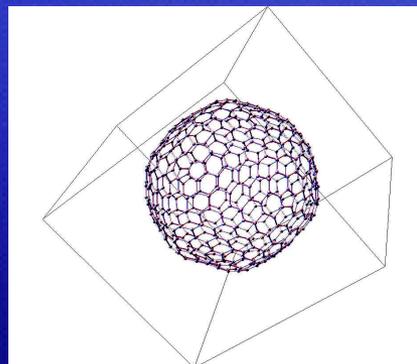
Ahora sabemos que, junto con el C_{60} , C_{70} y agregados de similar tamaño, también hay fullerenos gigantes con número creciente de átomos y geometría esférica. Estas estructuras tienen todas en común el hecho de contar con 12 anillos pentagonales, que son los precisos para curvar la red de anillos hexagonales y cerrarla en forma de esfera.



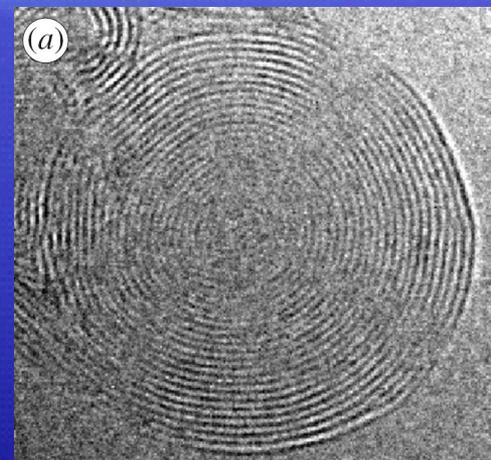
Los fullerenos gigantes se observan con el microscopio electrónico formando en general estructuras concéntricas de muchas capas, que están dispuestas en forma de cebolla.



C_{240}



C_{540}

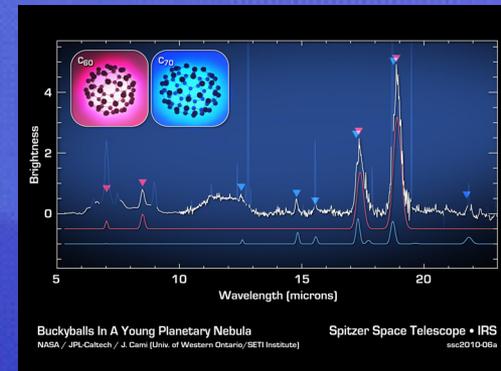
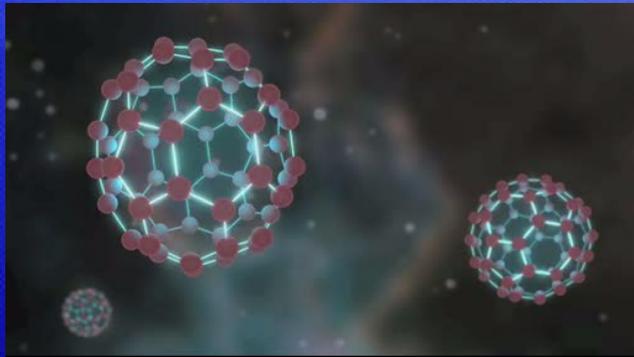


(M. Terrones and H. Terrones, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 361, 2789 (2003))

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Los fullerenos han vuelto a ser noticia importante en 2010, al haber sido detectados en varias nebulosas por el telescopio espacial Spitzer.

Bajo condiciones adecuadas de temperatura, los fullerenos se ponen a vibrar con unas frecuencias muy características. Esta vibración da lugar a su vez a radiación infrarroja, que se emite dando lugar a espectros de emisión o absorción muy particulares. Estos espectros constituyen una auténtica “huella” de la molécula, que es lo que ha detectado el telescopio.



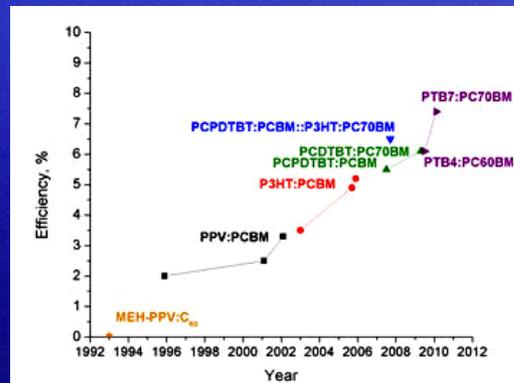
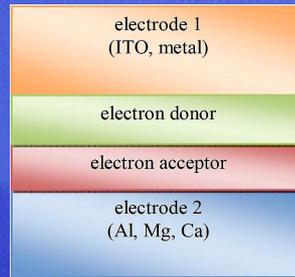
(NASA Jet Propulsion Laboratory, CALTECH)

Estos fullerenos han sido encontrados en lugares diferentes del espacio, en general ligados a nebulosas creadas en torno a estrellas moribundas, ricas en carbono.

Este número de diferentes observaciones lleva a pensar en la ubicuidad de los fullerenos, y en que éstos pueden jugar un papel importante en la química del carbono en el espacio.

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

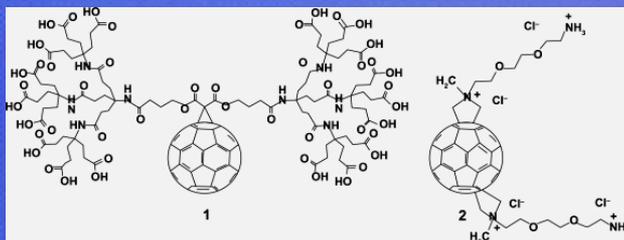
En cuanto a aplicaciones prácticas, los fullerenos se están usando hoy en día en la fabricación de prototipos de células fotovoltaicas orgánicas, donde se utilizan compuestos de carbono en lugar de silicio. En dichas células, un polímero orgánico se encarga de la absorción de luz y excitación de cargas positivas y negativas. Estas últimas son captadas preferentemente por los fullerenos, iniciando así el transporte de electricidad.



FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

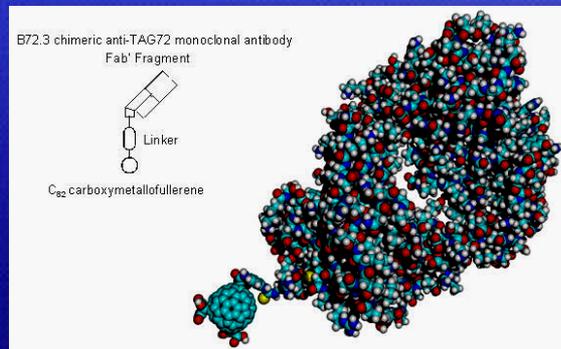
Los fullerenos son también muy prometedores en cuanto a aplicaciones en biomedicina:

- tienen propiedades antioxidantes, por su facilidad para captar radicales
- también son antivirales, por su capacidad para incorporarse a los virus (y desactivarlos)



(M. Brettreich and A. A. Hirsch, Tetrahedron Lett. 39, 2731 (1998))

- pueden ser una herramienta muy útil para la administración de fármacos a nivel celular, por su capacidad para ligarse a proteínas y moléculas más complicadas

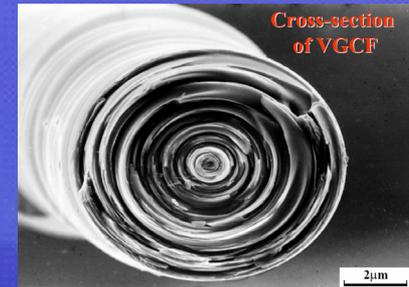
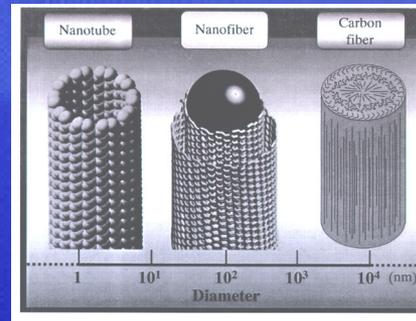
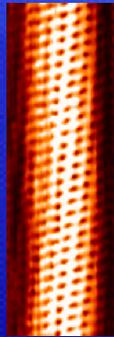


(R. L. Brady, D. J. Edwards, R. E. Hubbard, J.-S. Jiang, G. Lange, S. M. Roberts and R. J. Todd, J. Mol. Biol. 227, 253 (1992))

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Dentro de los materiales de carbono, las fibras de carbono eran ya conocidas desde los tiempos de Edison, y se llevan fabricando industrialmente desde hace casi 50 años. Dichas fibras están compuestas por tiras delgadas de grafito, que aparecen empaquetadas en forma de manojos.

Hoy en día son muy apreciadas en la fabricación de los llamados “composites”, donde las fibras se utilizan como refuerzo de otros materiales. Por su ligereza y resistencia, estos “composites” tienen muchas aplicaciones, desde la fabricación de piezas de aviones hasta raquetas de tenis.

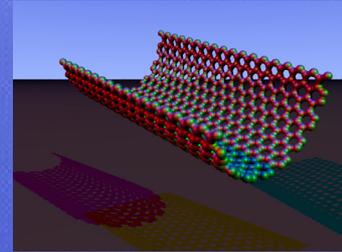
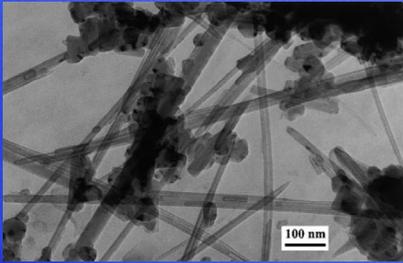


(M. Endo, Shinshu University)

Desde 1991, se viene también investigando otro material de carbono de forma tubular, pero donde los componentes tienen un diámetro más de 1000 veces menor que el de las fibras. Estos son los llamados nanotubos de carbono, que están hechos de una lámina enrollada de átomos de carbono, con diámetros de alrededor de una milésima de micra.

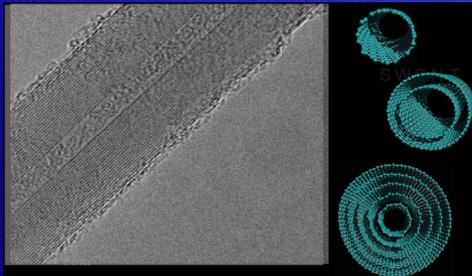
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Ahora sabemos que los nanotubos de carbono están presentes en cualquier producto de la combustión del carbono, incluso en el hollín, al igual que lo están los fullerenos. Se piensa que tales nanotubos aparecen de forma natural al enrollarse los fragmentos de láminas de grafito formados en el proceso de calentamiento del material de partida.

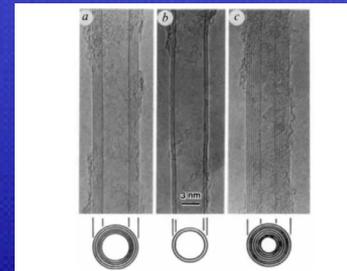


(P. J. F. Harris, Int. Mater. Rev. 49, 31 (2004))

La atribución del descubrimiento de los nanotubos de carbono es controvertida pues, ya en 1976, Morinobu Endo había encontrado las estructuras tubulares multicapa con microscopio electrónico. El auge actual de la investigación surge sin embargo de las observaciones hechas en 1991 por Sumio Iijima, que fue también uno de los primeros en encontrar nanotubos de una sola capa.



(A. Oberlin, M. Endo and A. T. Koyama, J. Cryst. Growth 32, 335 (1976))

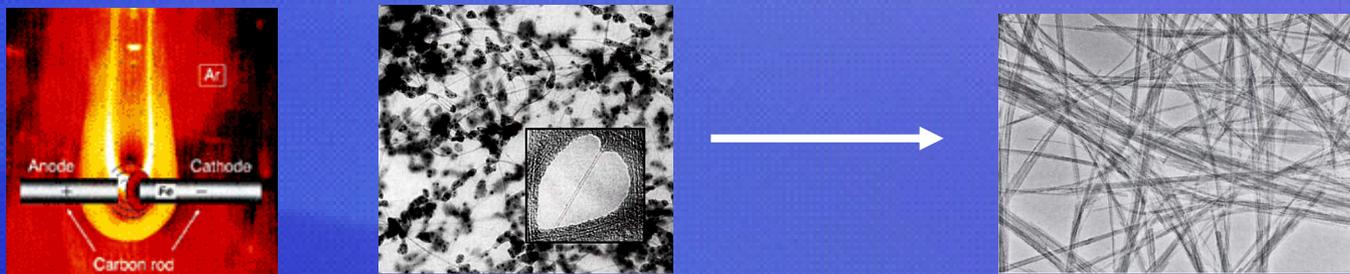


(S. Iijima, Nature 354, 56 (1991))

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

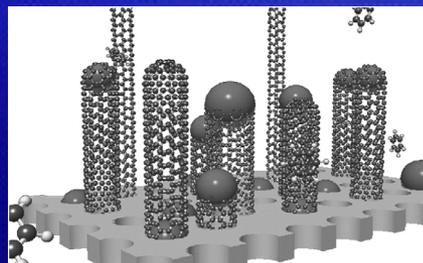
La mayor parte de los métodos de fabricación de nanotubos se basan bien en la evaporación del grafito y posterior condensación del carbono, o bien en el crecimiento de los tubos favorecido por partículas catalíticas a partir de compuestos gaseosos de carbono.

Dentro del primer método, está la síntesis por descarga de arco entre barras de grafito, por la que se pueden fabricar nanotubos de una sola capa bastante perfectos.

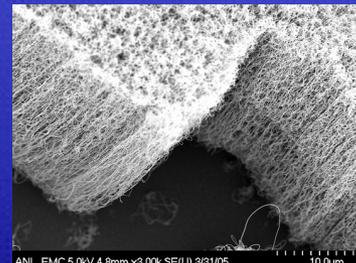


(D. S. Bethune *et al.*, Nature 363, 605 (1993))

Por el método de deposición química en fase gaseosa, se pueden obtener diferentes tipos de estructuras alineadas, en función de las partículas elegidas para hacer crecer los nanotubos.



(T. Hayashi *et al.*, Nano Lett. 3, 887 (2003))



(J. Yang, Argonne National Laboratory)

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Los nanotubos de carbono son sorprendentes, en primer lugar, por sus propiedades mecánicas. Son de hecho el material más resistente que se conoce, pues podrían llegar a aguantar tensiones de unos 100 Giga-Pascales sin romperse. Esto significa que un cable hecho de nanotubos de 1 cm² de grosor podría aguantar un peso de 1000 toneladas (frente a las 10 toneladas que podría aguantar un cable similar de acero).

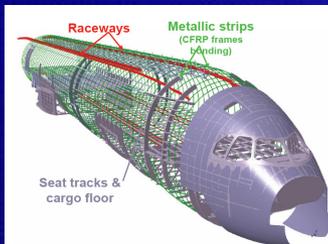
Esto hace que los nanotubos sean ideales para usar en los llamados “composites”, donde se pueden mezclar para reforzar plásticos o metales, y dar lugar a materiales ultraresistentes y más ligeros.



- construcción de naves, 75% más ligeras que las de fibra de vidrio, 33% más ligeras que las de fibra de carbono



- construcción de aspas de turbinas de energía eólica, 50% más ligeras que las de fibra de vidrio



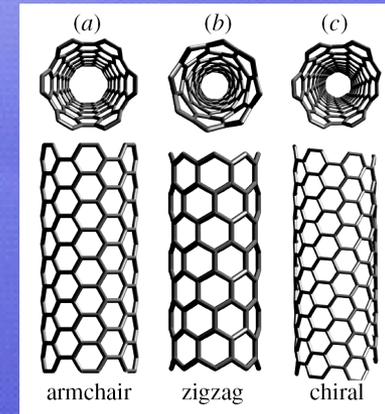
- diseño de gran parte de la estructura de futuras aeronaves



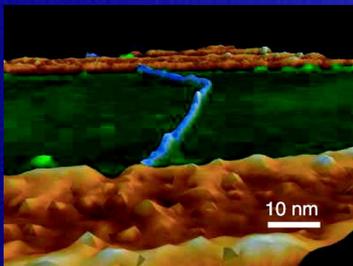
- nanotubos de carbono hasta en el legendario acero de Damasco?

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

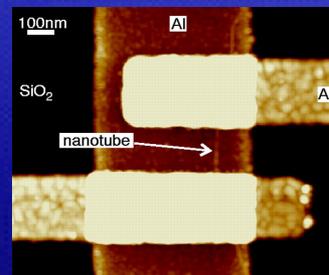
Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono también son sorprendentes, pues pueden ser conductores o semiconductores según la forma en que la hoja de carbono esté enrollada en el tubo. En promedio, 1/3 de los nanotubos son metálicos. La resistividad de estos nanotubos resultaría ser en condiciones ideales del orden de $10^{-8} \Omega \text{ m}$, más baja que la del cobre. Su capacidad para conducir corriente (densidad de corriente) ha probado estar por encima de 10^7 A/cm^2 , permitiendo intensidades que vaporizarían cualquier metal.



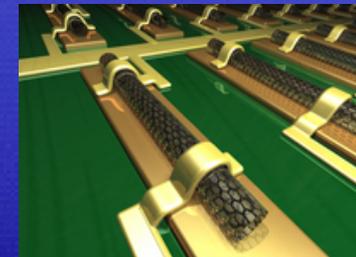
La meta última sería poder utilizar los nanotubos de carbono en la fabricación de dispositivos electrónicos, dado que menor tamaño de los componentes significa a esta escala molecular mayor velocidad, mejor rendimiento y menor consumo de energía. En el laboratorio se han podido construir dispositivos sencillos como diodos y transistores, pero está por ver si existirá una tecnología capaz de lograr el ensamblado en serie de circuitos a nivel molecular.



(Z. Yao *et al.*, Nature 402, 273 (1999))



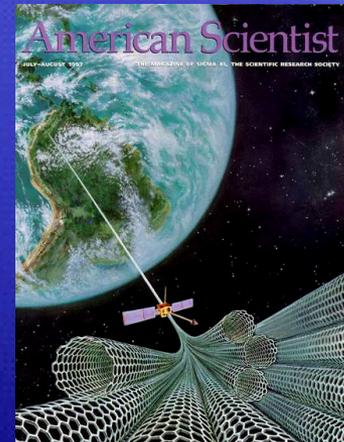
(A. Bachtold *et al.*, Science 294, 1317 (2001))



FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

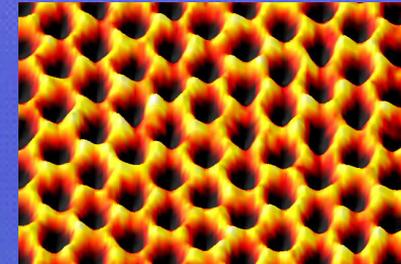
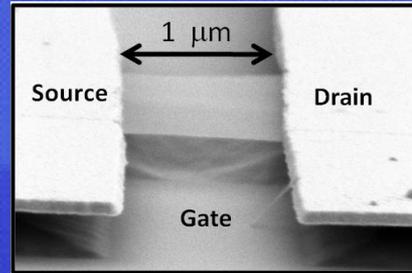
Por otra parte, los nanotubos de carbono están siendo investigados como materiales con posibles aplicaciones en

- almacenamiento de H_2 , haciendo uso de la capacidad de los nanotubos para adherir las moléculas de hidrógeno
- baterías y super-capacitores, que se beneficiarían de una mayor superficie expuesta por los nanotubos para almacenar las cargas eléctricas
- células fotovoltaicas, donde los nanotubos de carbono serían uno de los componentes encargados de conducir la electricidad
- fabricación de músculos artificiales, que aprovecharían la capacidad de los nanotubos para contraerse al paso de una corriente eléctrica
- administración de fármacos a nivel celular
- tal vez una vía para construir un ascensor espacial?



FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

El descubrimiento del grafeno data del año 2004, y fue llevado a cabo por dos investigadores de la Universidad de Manchester, Andre Geim y Kostya Novoselov. Fue algo inesperado, pues hasta entonces se pensaba que una lámina de carbono de espesor atómico no podría ser estable.



(Geim's group, University of Manchester)

(Champagne Research Group,
Concordia University)

(J. C. Meyer *et al.*, Nano Lett. 8, 3582 (2008))

Desde entonces el grafeno ha despertado un enorme interés, pues reúne en un solo material una serie de propiedades muy notables:

- gran velocidad de los portadores de carga
- alta resistencia a la ruptura
- alto grado de transparencia (98 %)
- gran flexibilidad

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

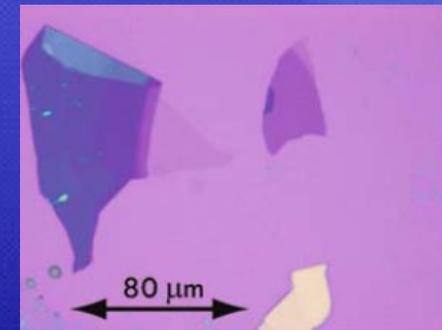
La forma en la que Geim y Novoselov fueron capaces de encontrar el grafeno es tan simple como genial, y se basa tanto en la destreza para separar poco a poco capas de grafito cada vez más delgadas, como en la habilidad para ver fragmentos de diferente grosor con un microscopio óptico.



Utilizando sólo cinta scotch y atrapando una oblea de grafito entre las dos caras adhesivas, el método consiste en pelar capas que llegan a ser cada vez más delgadas por aplicación reiterada de esta operación, hasta que el material sobre la cinta se vuelve traslúcido.

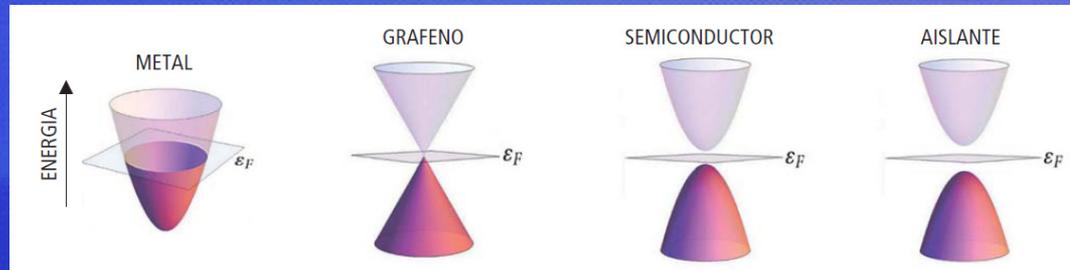


Luego hay que despegar el material de la cinta sobre un sustrato apropiado, que idealmente suele ser una capa de 300 nm de SiO_2 sobre silicio. Con un simple microscopio óptico, se produce entonces el contraste adecuado para observar láminas de un solo átomo de grosor, entre un conjunto de fragmentos de diferente espesor.



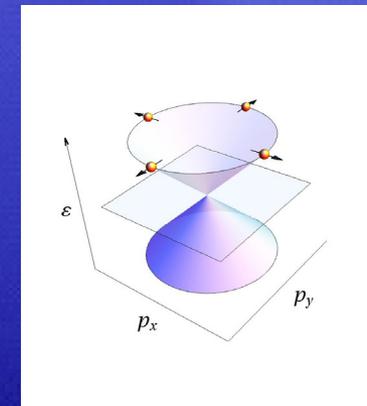
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Gran parte del interés que ha despertado el grafeno proviene de las peculiares propiedades de los portadores de carga eléctrica dentro del material, con un comportamiento que los sitúa a medio camino entre los de un metal y los de un semiconductor. Los niveles de energía de los electrones de conducción están dispuestos en forma de diábolo, en el que el cono inferior está lleno de electrones, mientras que el superior está vacío.



(J. González, M. A. Hernández y F. Guinea, *Electrónica del grafeno*, Investigación y Ciencia (Septiembre 2010))

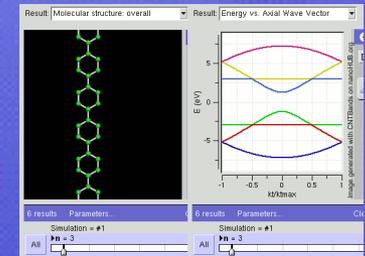
Los electrones dentro de cada cono tienen un grado de libertad adicional que es un vector, similar a un espín, y que en el cono superior apunta siempre en el mismo sentido del movimiento del electrón. Este espín es una variable que se conserva bajo condiciones muy generales en la propagación de los electrones. Por eso, éstos no pueden retroceder dentro del grafeno, pues el rebote les haría cambiar la dirección de su espín, que debe en general conservarse.



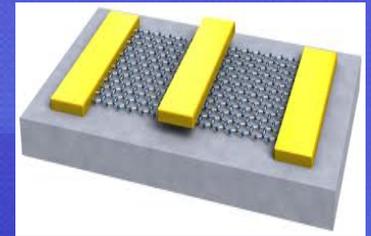
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Los electrones se propagan en el grafeno a una velocidad muy grande, aproximadamente 300 veces menor que la de la luz. Esto hace del grafeno un material ideal para la construcción de dispositivos electrónicos veloces. Se calcula que en condiciones ideales la resistividad del grafeno sería del orden de $10^{-8} \Omega \text{ m}$, todavía menor que la de los mejores metales. Pero también hay un problema a la hora de confinar estos electrones en el interior de dispositivos minúsculos.

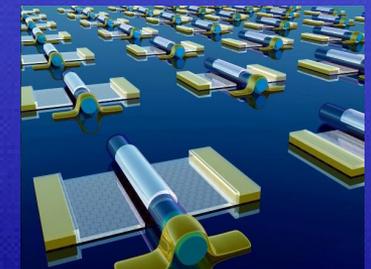
Una posibilidad consiste en utilizar las llamadas nanocintas de grafeno, donde la estructura de niveles de energía depende de la anchura de las cintas, de forma que se puede abrir una brecha entre la banda de valencia (cono inferior) y la de conducción (cono superior).



Hay varios grupos que han desarrollado ya los primeros transistores de grafeno. En particular, investigadores de IBM han logrado fabricar en la primavera de 2011 los primeros prototipos funcionando a 155 GHz, que es una frecuencia sólo alcanzada por los mejores transistores hechos con semiconductores.



En este caso la pregunta vuelve a ser si seremos capaces de desarrollar la tecnología para poder ensamblar gran cantidad de estos dispositivos en un chip, lo mismo que se hace ahora con la tecnología de semiconductores.



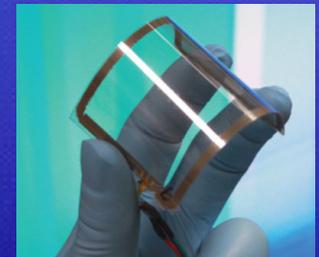
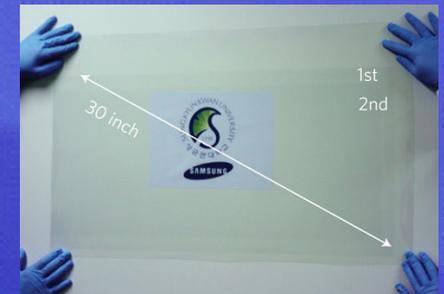
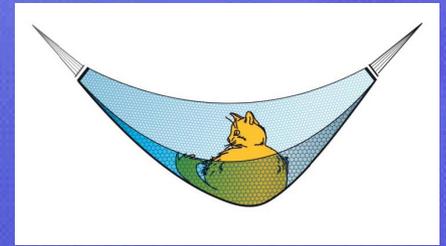
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

La otra razón que hace del grafeno un material tan apreciado tiene que ver con su altísima resistencia mecánica. Se ha calculado que el grafeno debe ser capaz de aguantar tensiones de hasta 42 N/m. Comparativamente, una lámina de acero con el mismo grosor del grafeno sólo podría aguantar 0.40 N/m como mucho. El grafeno resulta ser así 100 veces más resistente que el mejor acero.

En la página web anunciando los premios Nobel en 2010, se sugería que una hamaca hecha de grafeno de 1 m x 1 m de superficie podría aguantar el peso de un gato de 4 kg. Esto es realmente sorprendente, si se piensa que la lámina de grafeno no llegaría a pesar más de 1 mg !

En la práctica, investigadores de Corea del Sur han logrado fabricar hojas de grafeno de gran extensión utilizando un método de deposición química en fase gaseosa, por el que el carbono presente en metano se autoensambla para formar una capa de grafeno sobre un sustrato de cobre.

Esto abre la vía para que el grafeno se pueda utilizar como contenedor de gran resistencia y muy bajo peso. Pero donde ya está encontrando aplicación es en la fabricación de pantallas táctiles, mucho más resistentes y flexibles que las actuales.



FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Estamos viendo que fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno tienen el potencial para generar sorprendentes aplicaciones y, de todos ellos, parece que el grafeno será el primero en dar un producto que va a revolucionar el mercado



Pero los mayores avances están todavía por llegar, y pueden producirse en el campo de la biomedicina, donde el uso de nanopartículas deberá modificar el tratamiento convencional de las enfermedades

