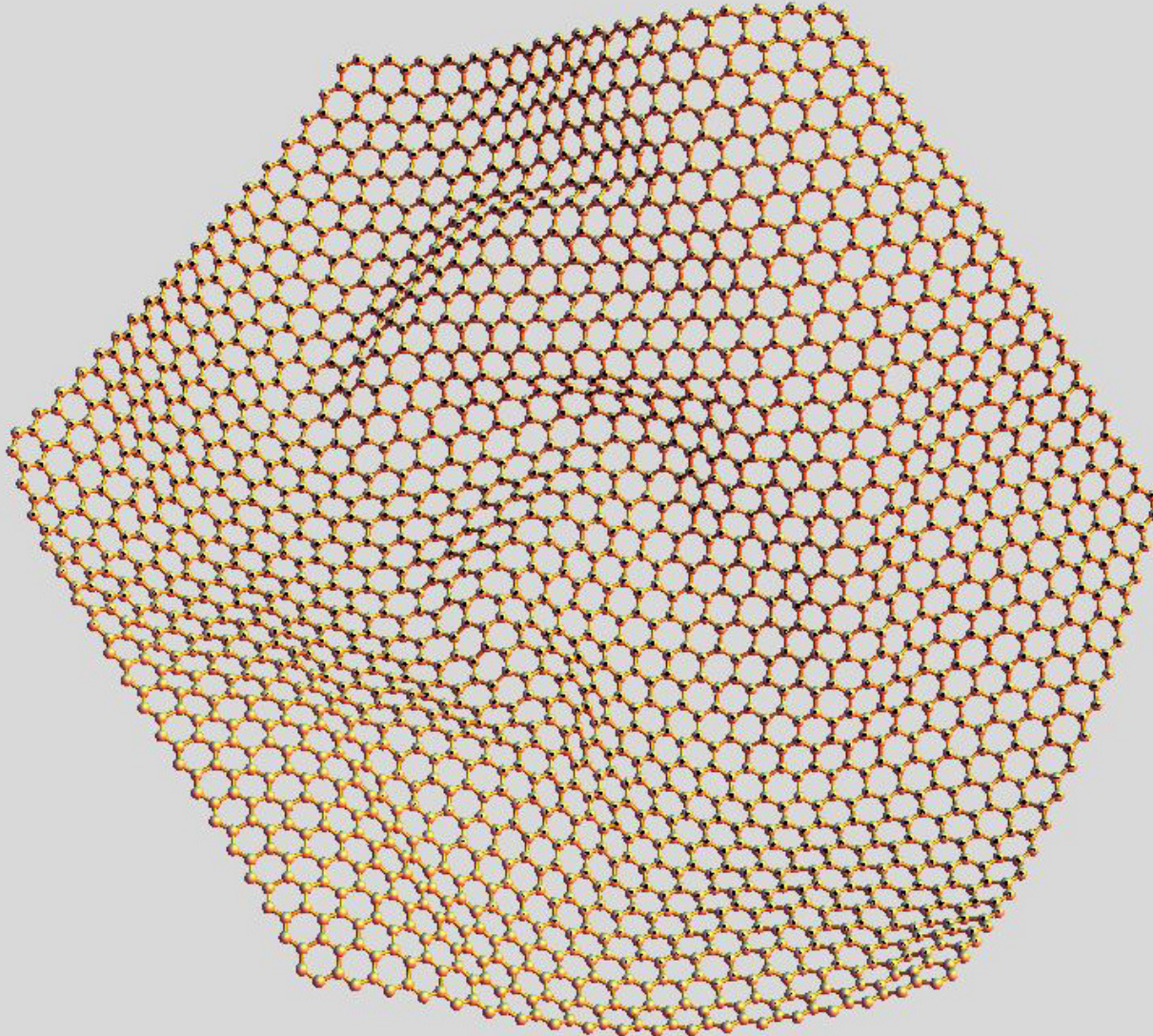


El grafeno y sus parientes (fullerenos y nanotubos)

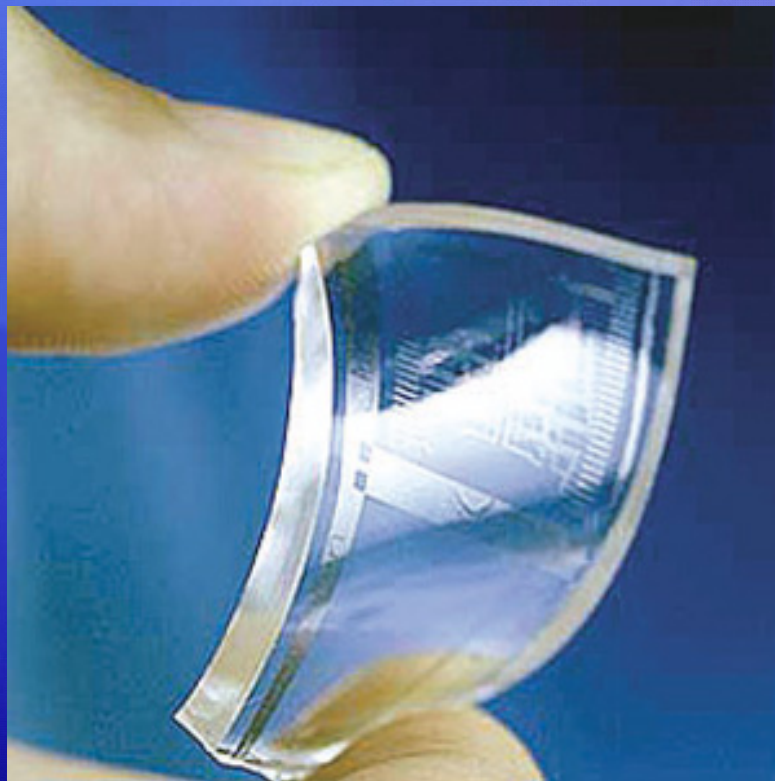
J. González
Instituto de Estructura de la Materia

XVI Semana de la Ciencia de Madrid

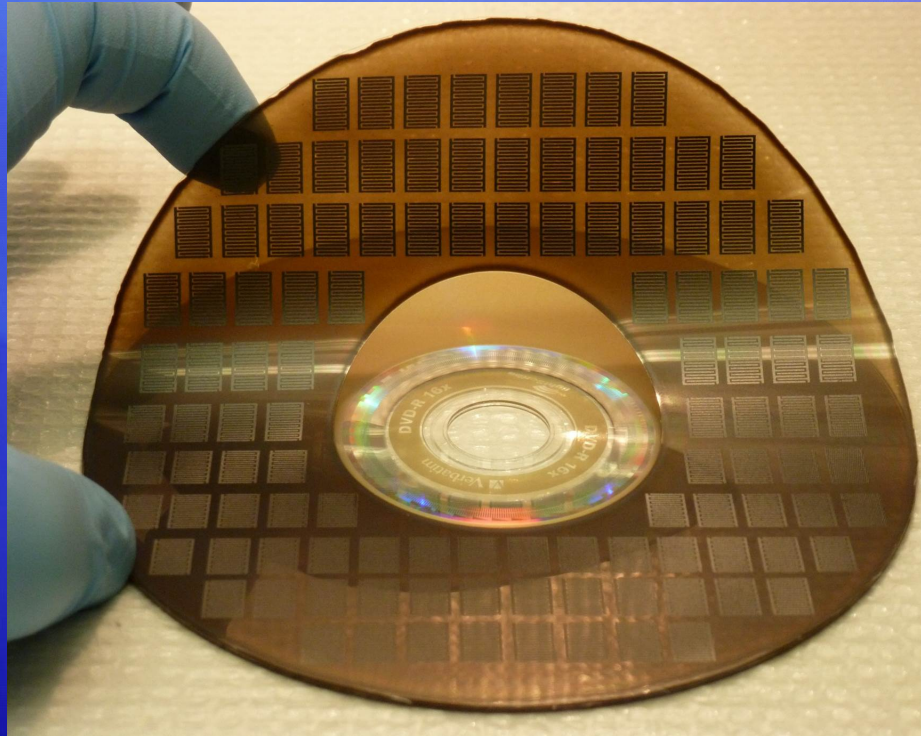
Las grandes expectativas creadas por los materiales de carbono están centradas en gran medida en el grafeno, lámina de un solo átomo de espesor que posee un enorme potencial para tener aplicaciones tales como ...



... pantallas táctiles flexibles,

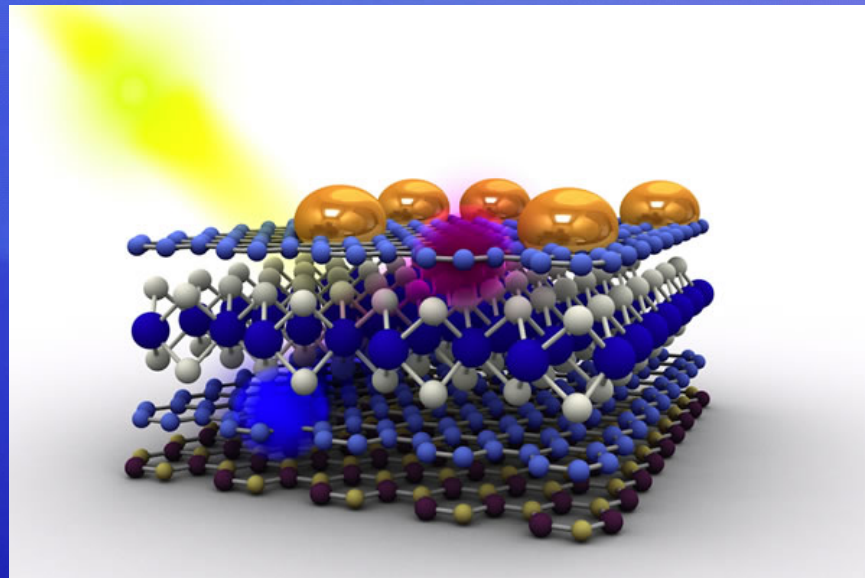


... baterías y supercapacitores de carga ultrarápida,



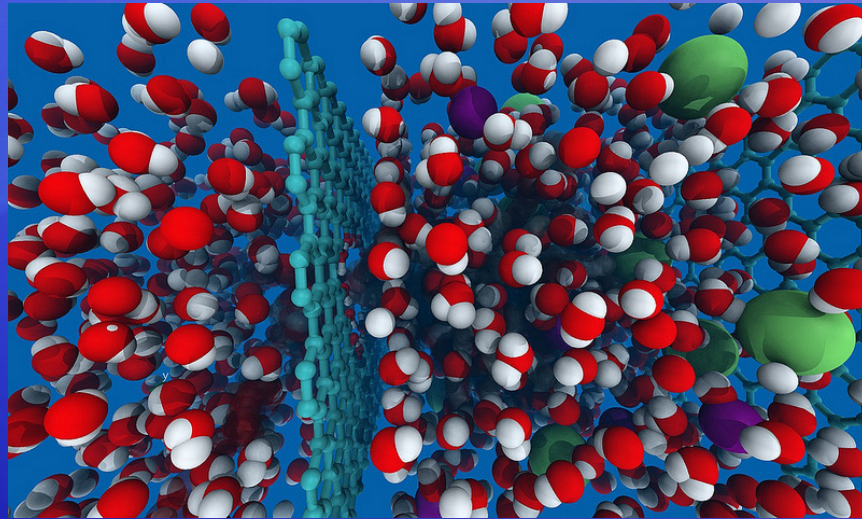
(M. F. El-Kady and R. B. Kaner, Nature Comm. 4, 1475 (2013))

... células solares delgadas y flexibles,



(L. Britnell *et al.*, *Science* **340**, 1311 (2013))

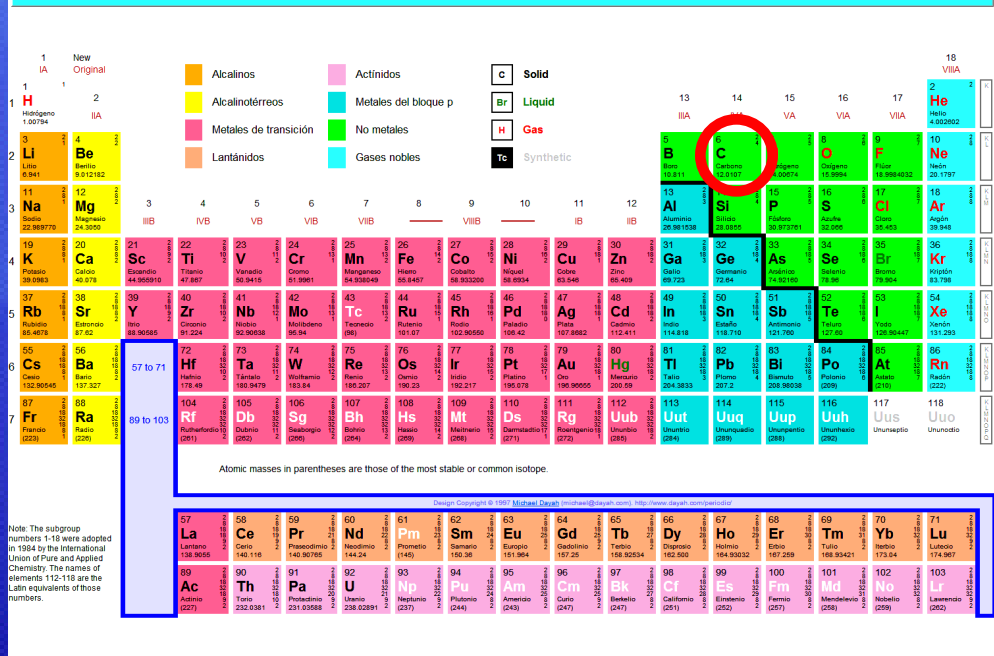
... o incluso como membrana superfina para desalinizar el agua.



(gráfico: David Cohen-Tanugi/MIT)

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Tabla Periódica de los Elementos



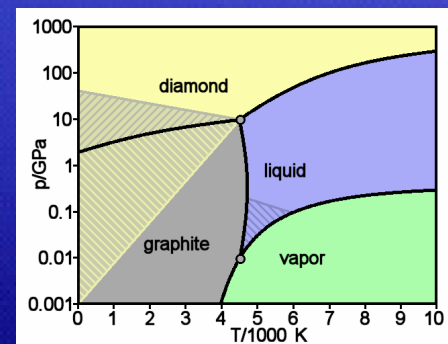
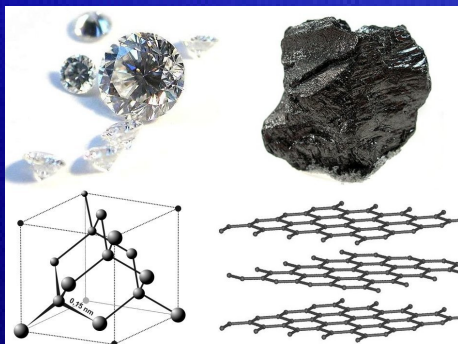
(M. Dayah, *Dynamic Periodic Table*, de Ptable: <http://www.ptable.com>)

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

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

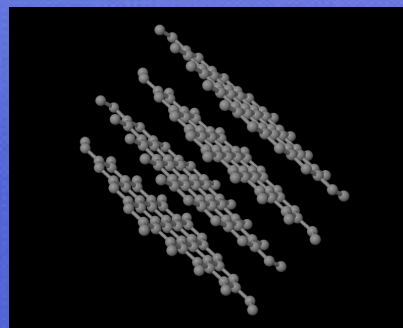
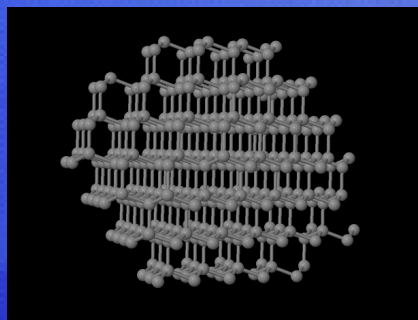
Hasta mediados de la década de los 80, sólo se conocían dos formas cristalinas del carbono, con características completamente diferentes:

- 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

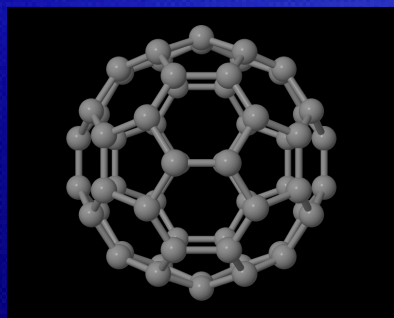


FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

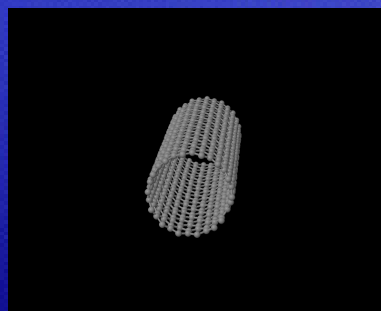
Podría parecer sorprendente que un mismo elemento químico pueda dar lugar a materiales con características tan diferentes. Esto deriva en última instancia de la diferente forma en que se enlazan los átomos de carbono, que están conectados con 4 vecinos próximos en la red del diamante y únicamente con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



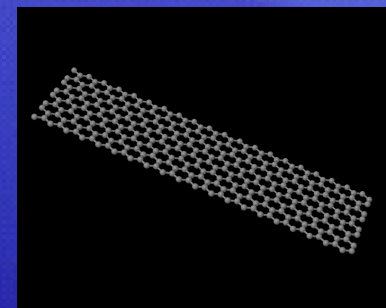
Veremos en esta charla cómo el enlace característico de las láminas de grafito está en el origen de una serie de nuevos materiales, descubiertos desde mediados de la década de los 80.



1985



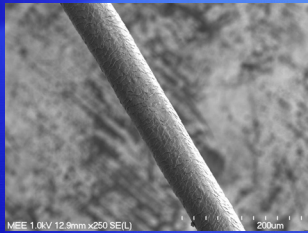
1991



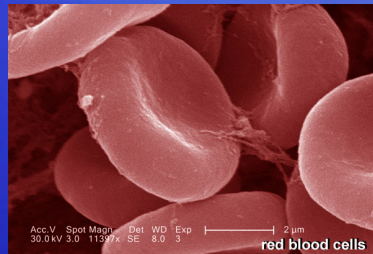
2004

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

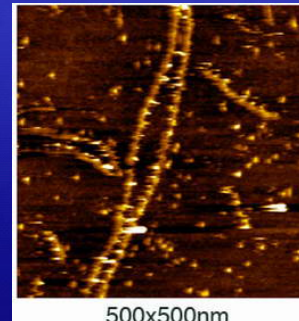
Los fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno nos colocan en el terreno de la nanotecnología



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



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

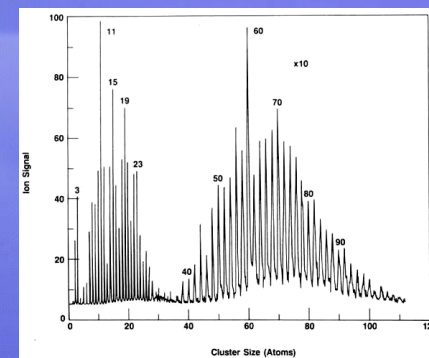


grosor de la molécula de ADN
 $\sim 0.00001 \text{ mm} = 10 \text{ nm}$

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

En 1984, 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 la producción de agregados de carbono observados en el medio interestelar.

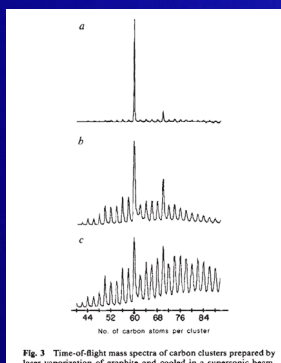
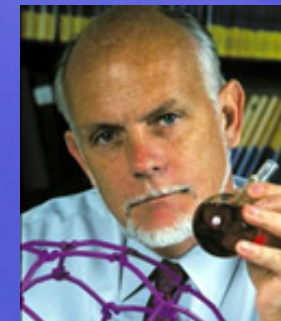


Fig. 3 Time-of-flight mass spectra of carbon clusters prepared by laser vaporization of graphite and cooled in a supersonic beam.

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 fue postular que la geometría de la molécula C_{60} debía corresponder a una estructura poliédrica cerrada (lo que les valió el premio Nobel de Química en 1996).

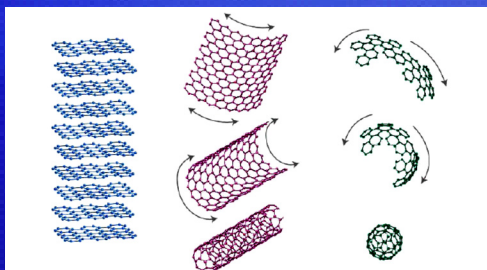
(gráfico sacado de H. W. Kroto *et al.*, Nature 318, 162 (1985))

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)

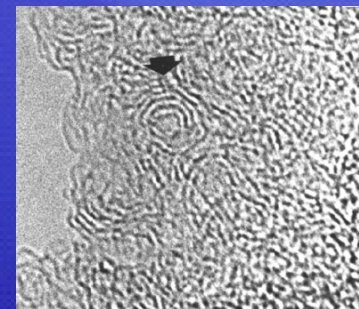


Para apoyar su idea, pensaban que la vaporización del grafito debía separar las láminas, y que los fragmentos resultantes podían recomponerse juntando los enlaces sueltos de los bordes para formar una estructura cerrada de mayor estabilidad.

(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

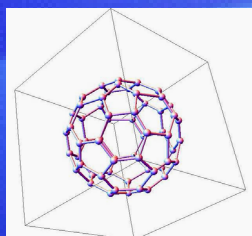
Kroto, Curl y Smalley dieron el nombre de fullereno a la molécula de C_{60} para hacer honor al arquitecto e inventor americano Richard B. Fuller, que había popularizado las llamadas cúpulas geodésicas, caracterizadas por tener forma esférica.



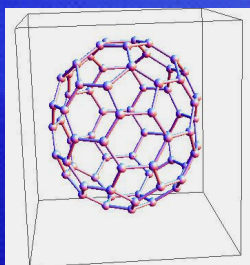
Las cúpulas geodésicas están formadas por redes de triángulos, que se agrupan en conjuntos de hexágonos en casi toda su extensión, y se curvan por un número reducido de pentágonos. En arquitectura han dado lugar a propuestas innovadoras, de gran economía y estabilidad.



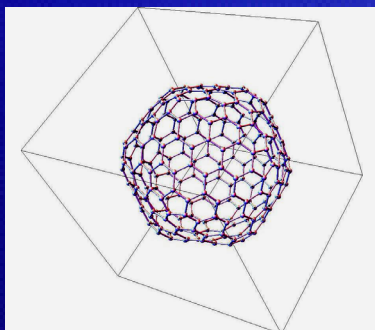
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO



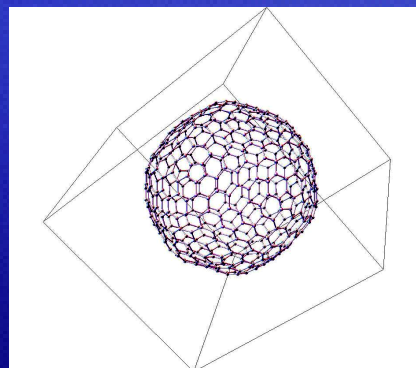
Ahora sabemos que, junto con el C_{60} , C_{70} y agregados de similar tamaño, también hay fullerenos gigantes con número creciente de átomos y geometría esférica. Estas estructuras tienen todas en común el hecho de contar con 12 anillos pentagonales, que son los precisos para curvar la red de anillos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



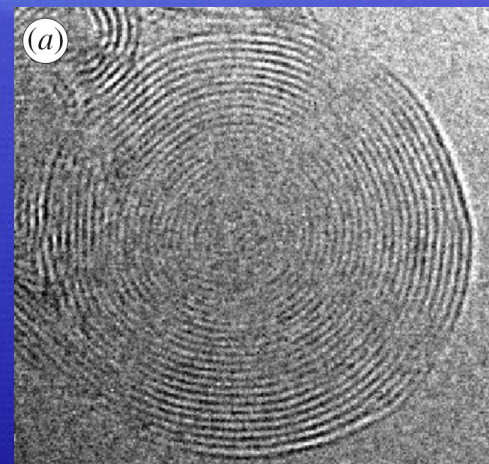
Los fullerenos gigantes se observan con el microscopio electrónico formando en general estructuras concéntricas de muchas capas, que están dispuestas en forma de cebolla.



C_{240}



C_{540}

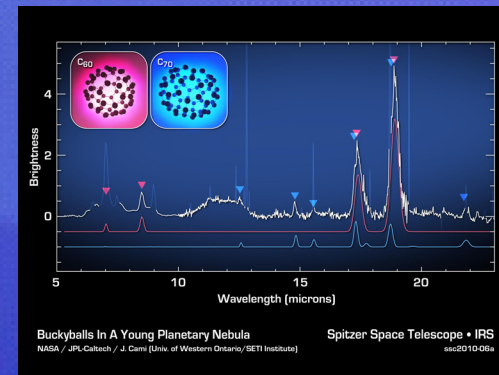
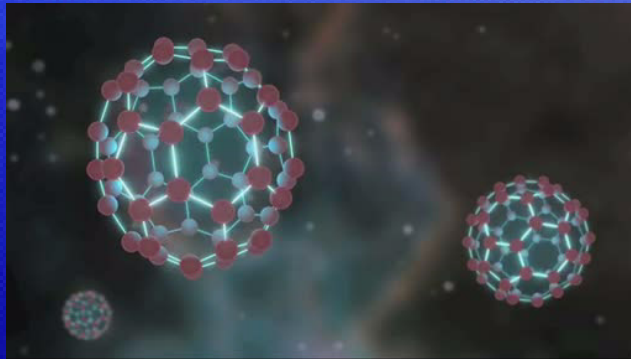


(M. Terrones and H. Terrones, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 361, 2789 (2003))

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.



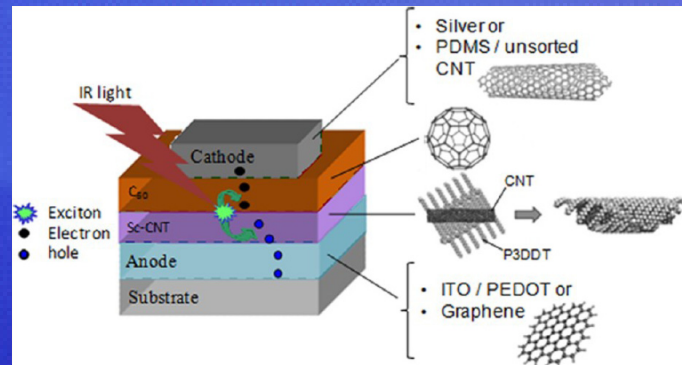
(NASA Jet Propulsion Laboratory, CALTECH)

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

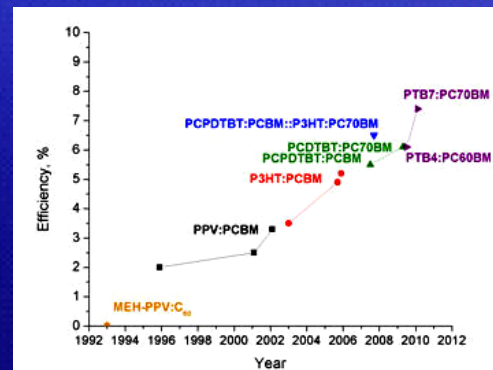
Este número de diferentes observaciones lleva a pensar en la ubicuidad de los fullerenos, y en que éstos pueden jugar un papel importante en la química del carbono en el espacio.

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.



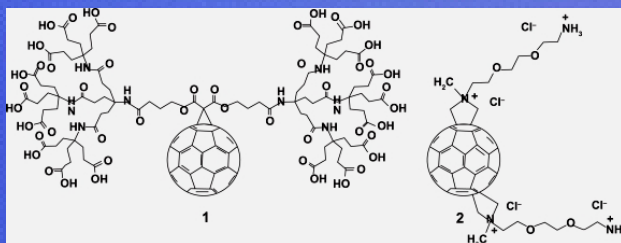
(M. P. Ramuz *et al.*, ACS Nano 6, 10384 (2012))



FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

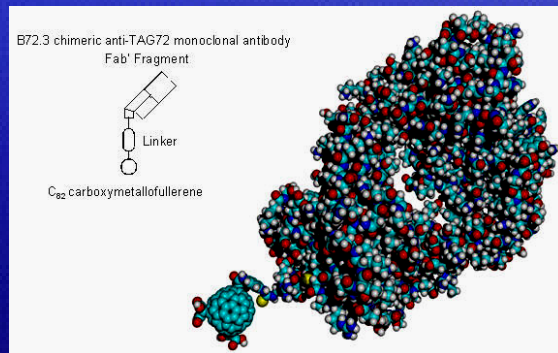
Los fullerenos son también muy prometedores en cuanto a aplicaciones en biomedicina:

- 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

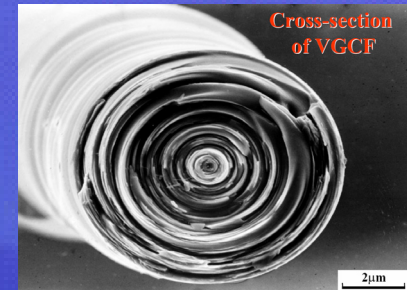
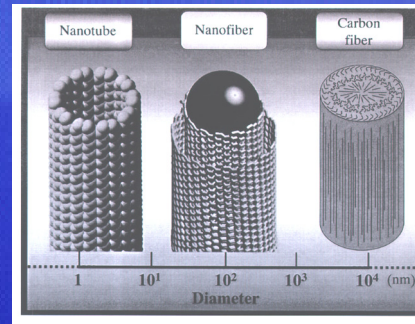
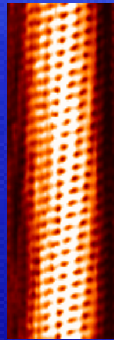


(R. L. Brady, D. J. Edwards, R. E. Hubbard, J.-S. Jiang, G. Lange, S. M. Roberts and R. J. Todd, *J. Mol. Biol.* 227, 253 (1992))

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.

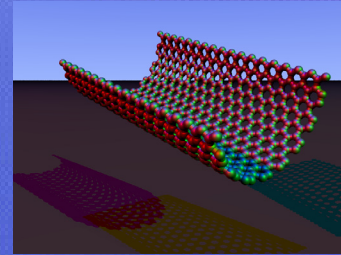
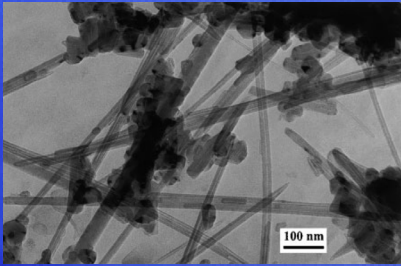


(M. Endo, Shinshu University)

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.

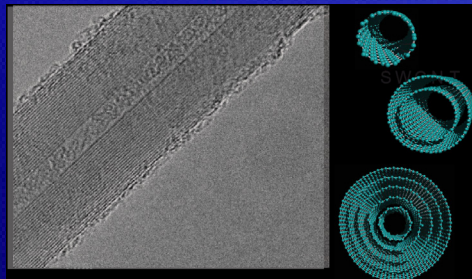
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

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.

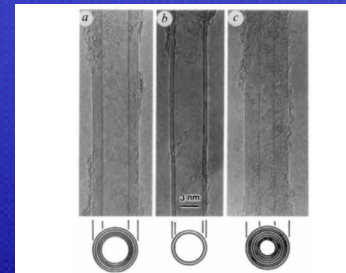


(P. J. F. Harris, Int. Mater. Rev. 49, 31 (2004))

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))

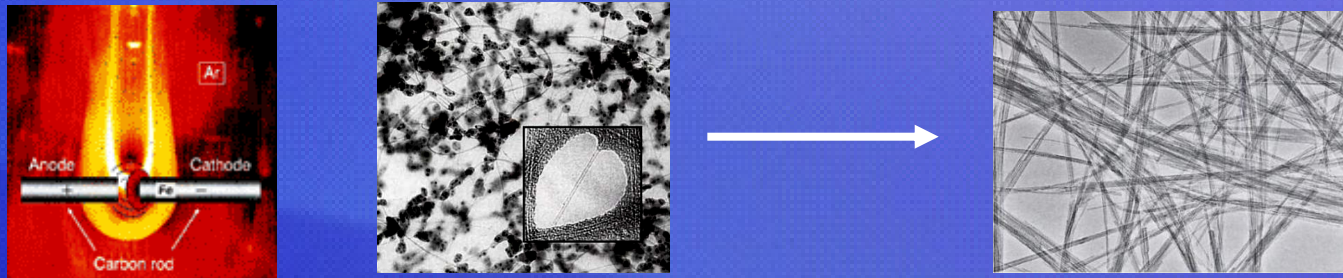


(S. Iijima, Nature 354, 56 (1991))

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

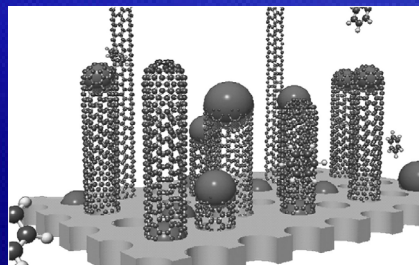
La mayor parte de los métodos de fabricación de nanotubos se basan bien en la vaporización del grafito y posterior condensación del carbono, o bien en el crecimiento de los tubos favorecido por partículas catalíticas a partir de compuestos gaseosos de carbono.

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.

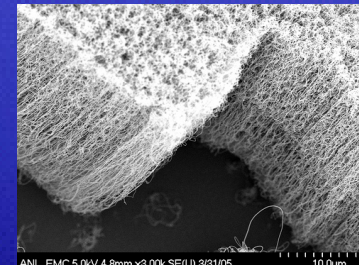


(D. S. Bethune *et al.*, Nature 363, 605 (1993))

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.

Comparando diferentes tensiones de ruptura:

nanotubos	→	100 Giga-Pascales
kevlar	→	4 Giga-Pascales
acero	→	1 Giga-Pascal

Así, un cable hecho de nanotubos de 1 cm² de grosor podría aguantar un peso de 1000 toneladas.

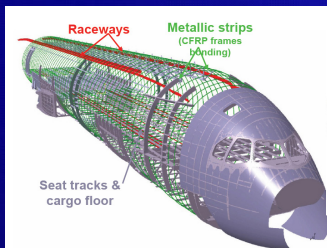
Esto hace que los nanotubos sean ideales para usar en los llamados “composites”, donde se mezclan para reforzar plásticos o metales y dar lugar a materiales ultraresistentes y ligeros.



- 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

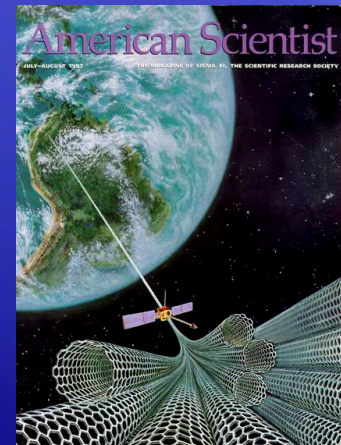


- nanotubos de carbono hasta en el legendario acero de Damasco?

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

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?



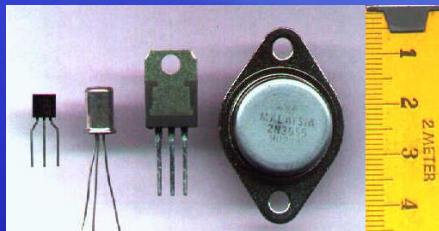
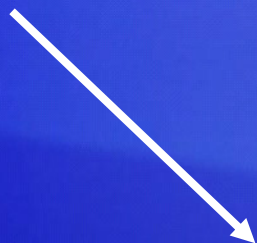
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Los nanotubos de carbono y el grafeno están en el camino hacia una electrónica a escala molecular:



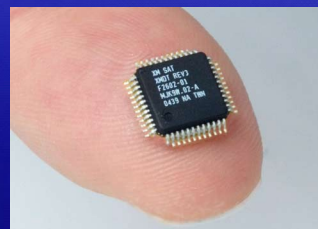
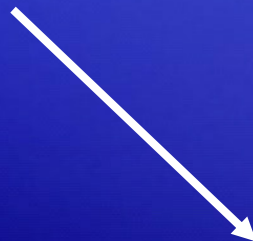
válvula de vacío

~ 1930



transistor

a partir de 1947

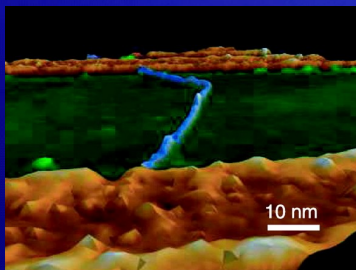


circuito integrado

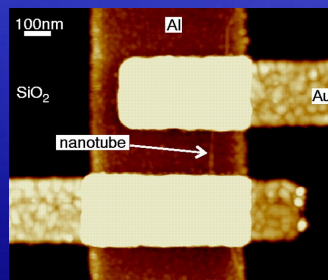
a partir de 1958

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

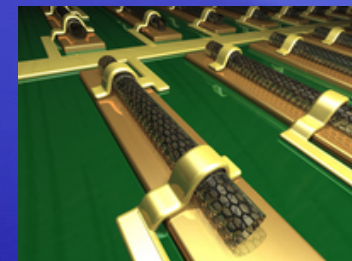
La meta última sería poder utilizar los nanotubos de carbono en la fabricación de dispositivos electrónicos, dado que menor tamaño de los componentes significa a esta escala molecular mayor velocidad, mejor rendimiento y menor consumo de energía.



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

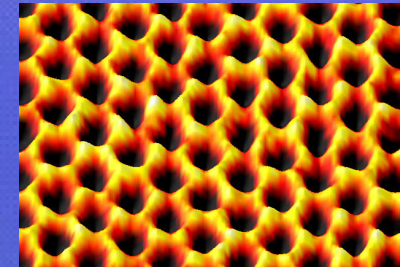
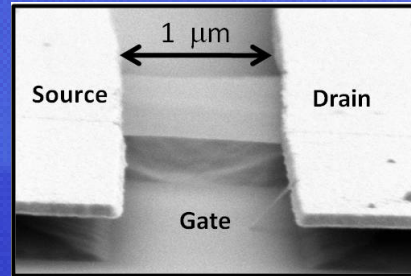
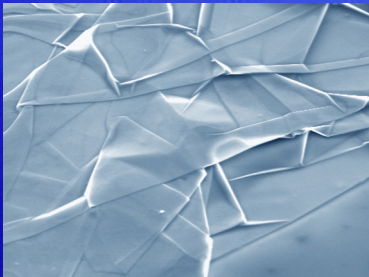


(A. Bachtold *et al.*, Science 294, 1317 (2001))



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:

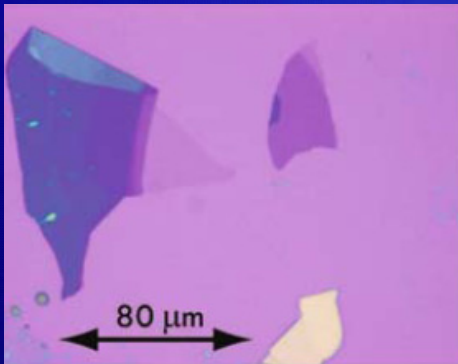
- gran velocidad de los portadores de carga
- alta resistencia a la ruptura
- alto grado de transparencia (98 %)
- gran flexibilidad

FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO



La forma en la que Geim y Novoselov fueron capaces de encontrar el grafeno es tan simple como genial, pues se basa en la destreza para separar poco a poco capas de grafito cada vez más delgadas

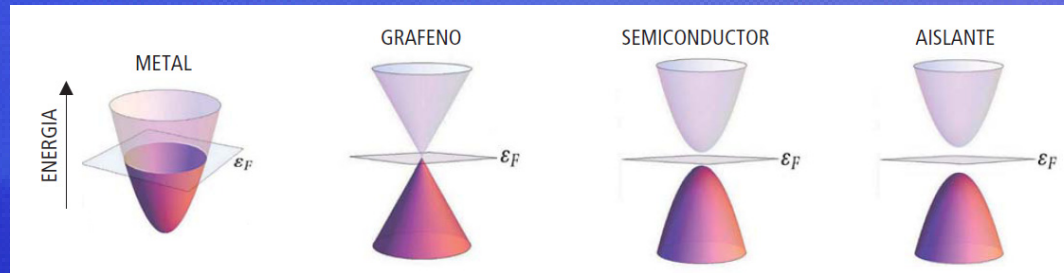
Utilizando cinta scotch y atrapando una oblea de grafito entre las dos caras adhesivas, el método consiste en pelar capas que llegan a ser cada vez más delgadas, hasta que el material sobre la cinta se vuelve traslúcido



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

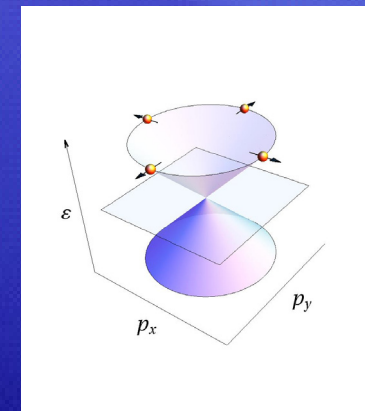
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

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))

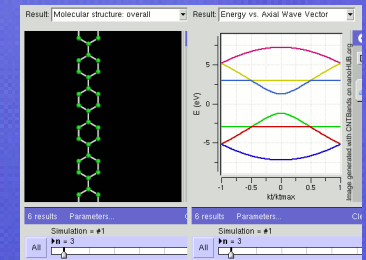
Los electrones dentro de cada cono tienen un grado de libertad adicional que es un vector, similar a un espín, y que en el cono superior apunta siempre en el mismo sentido del movimiento del electrón. Este espín es una variable que se conserva bajo condiciones muy generales en la propagación de los electrones. 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.



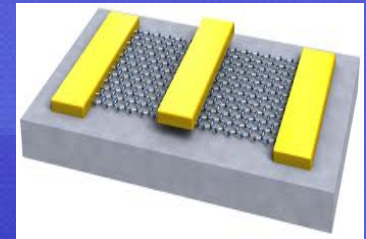
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

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. Pero también hay un problema a la hora de confinar estos electrones en el interior de dispositivos minúsculos.

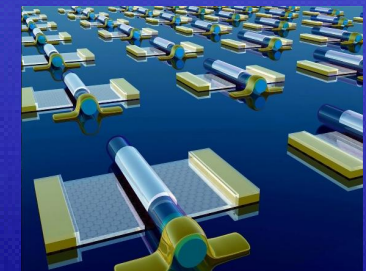
Una posibilidad consiste en utilizar las llamadas nanocintas de grafeno, donde la estructura de niveles de energía depende de la anchura de las cintas, de forma que se puede abrir una brecha entre la banda de valencia (cono inferior) y la de conducción (cono superior).



Hay varios grupos que han desarrollado ya los primeros transistores de grafeno. En particular, se han logrado fabricar prototipos funcionando a frecuencias de hasta 300 GHz, no alcanzadas 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.



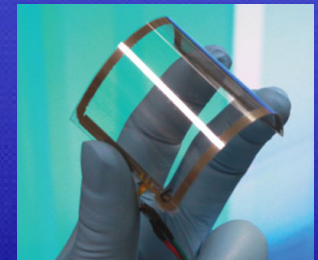
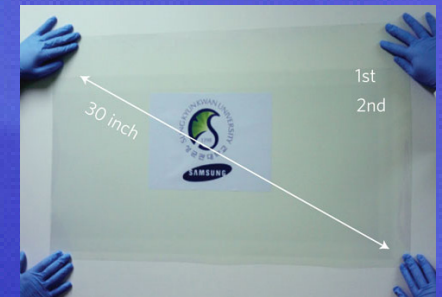
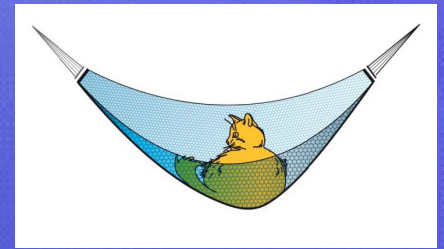
FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

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 !

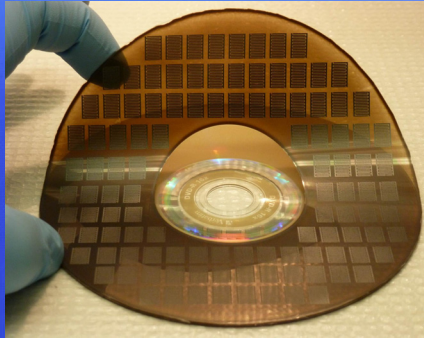
En la práctica, ya se han logrado fabricar hojas de grafeno de gran extensión utilizando un método de deposición química en fase gaseosa, por el que el carbono presente en la mezcla gaseosa se llega a autoensamblar formando una capa de grafeno sobre un sustrato metálico.

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.

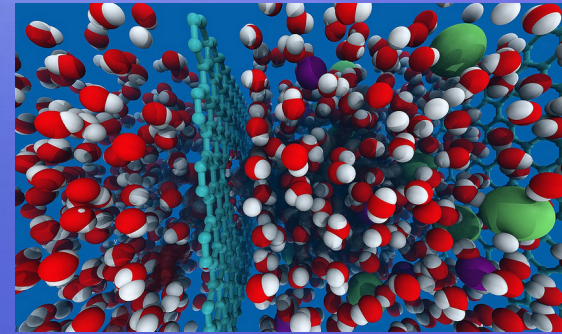


FULLERENOS, NANOTUBOS, GRAFENO

Estamos viendo que fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno tienen el potencial para generar sorprendentes aplicaciones ...

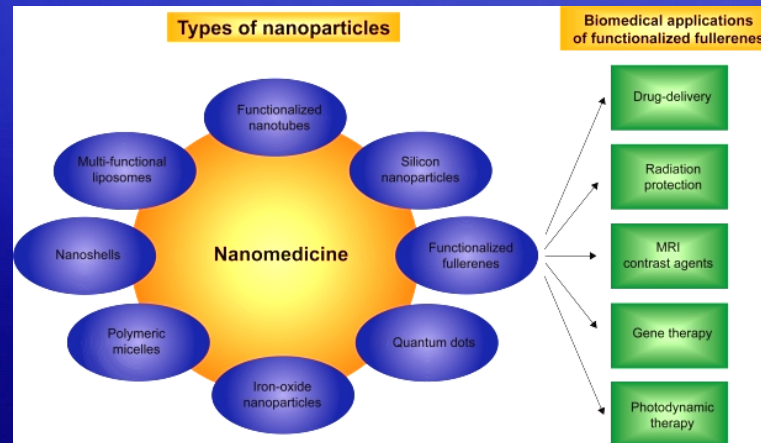


(M. F. El-Kady and R. B. Kaner, Nature Comm. 4, 1475 (2013))



(gráfico: David Cohen-Tanugi/MIT)

... 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



(R. Partha and J. L. Conyers, Int. J. Nanomedicine 4, 261 (2009))