

## Indice

Presentación .....	1
Alótropos del carbono: Experimentos de laboratorio que se hacen famosos años después.....	1
El grafeno y sus propiedades especiales.....	3
Métodos respetuosos con el medio ambiente para la producción de grafeno a gran escala .....	6
Síntesis de grafeno con altos rendimientos a partir de materiales nanométricos .....	12
Defectos en grafeno y nanoliones gráficos .....	14

## Junta Directiva del GEC

Presidente:  
**Rosa Menéndez López**

Vicepresidente:  
**Diego Cazorla Amorós**

Secretario:  
**José Rodríguez Mirasol**

Tesorera:  
**M<sup>a</sup> Jesús Lázaro Elorri**

Vocales:  
**M Victoria López Ramón**  
**Dolores Lozano Castelló**  
**J. Ángel Menéndez Díaz**  
**Francisco José Maldonado**  
**Hódar**  
**Francisco García Labiano**  
**Francisco Carrasco Marín**

Editores:  
**J. Ángel Menéndez Díaz**  
**Ana Arenillas de la Puente**

## Presentación

### Los grafenos hablan español

En nuestro país se viene desarrollando desde hace años una actividad importante en el campo de los grafenos, desde el punto de vista físico, a través del estudio de su extraordinario comportamiento electrónico y también, desde el punto de vista químico, viendo posibles vías de síntesis y como se puede lograr su estabilidad a lo largo del tiempo. Además, están surgiendo spin-offs que tratan de dar un paso adelante en su producción a mayor escala y posterior comercialización. Estoy convencida de que este esfuerzo se va a ver reflejado en importantes resultados en un plazo no muy lejano. Un pequeño anticipo son los artículos que se presentan en este número, a cuyos autores quiero mostrar mi más sincero agradecimiento, porque todos ellos están en primera línea y han sabido encontrar un espacio en sus apretadas agendas. En especial, al Prof. Mauricio Terrones y su grupo, porque aunque estén establecidos en Japón y USA también hablan español.

El conocimiento previo de los materiales grafiticos representa un terreno abonado para avanzar en el desarrollo de los materiales grafiticos. La química del grafeno y sus materiales afines (óxidos de grafeno, óxidos de grafeno parcialmente reducidos, grafenos funcionalizados, etc) tiene muchos aspectos inexplorados y es fundamental para controlar las características del material y optimizarlas para una aplicación

determinada. Estamos ante un universo de materiales con tal variedad estructural y versatilidad que aquellos que no resultan útiles para aplicaciones en microelectrónica o telecomunicaciones por sus "defectos" pueden ser excelentes para química fina. Aquellos que no pueden ser dispersados en líquidos pueden ser extraordinarios para aplicaciones en estado sólido. Estos y otros aspectos serán abordados en los artículos que se presentan en este número.

Se inicia este número especial con un trabajo del Prof. Rodríguez Reinoso que tiene un extraordinario interés porque representa la memoria en el tiempo de la actividad en los materiales de carbono que han marcado hitos importantes. Continúa con la visión física ofrecida por el Prof. Guinea que ha trabajado con los Premios Nobel, Prof. Gein y Prof. Novoselov. Para movernos a continuación a dos artículos relacionados mas con aspectos de preparación, que nos ponen sobre el tapete aspectos relacionados con química sostenible y nuevos precursores, los equipos del Prof. Tascón y del Prof. Gullón han corrido con su preparación. Por último, El Prof. Terrones y sus colaboradores nos muestran como se puede rentabilizar la imperfección estructural, originando cambios radicales de comportamiento a través de la manipulación estructural.

Rosa Menéndez  
Presidenta del GEC

## Alótropos del carbono: Experimentos de laboratorio que se hacen famosos años después

### Francisco Rodríguez Reinoso

Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain

Es destacable que el "descubrimiento" de los tres últimos alótropos del elemento carbono se haya producido en un intervalo de pocos años: fullerenos en 1985 [1], nanotubos en 1991 [2] y grafeno en 2004 [3]. Los dos primeros se consideran como los temas de investigación más "calientes" del siglo XX y el tercero lleva un camino similar de acuerdo con el aumento en el número de publicaciones que se está produciendo. También es digno de mención que estos descubrimientos no significan que estas formas del carbono hayan sido descritas por primera vez en esas fechas, sino que ha sido en ese momento cuando los investigadores han tenido la visión de darlas a conocer con la importancia que realmente tienen. En los tres casos

se trata de materiales que habían sido previstos, descubiertos o descritos muchos años antes, pero a los que no se había dado importancia o no se había apreciado el potencial que había en ellos. Ha sido la visión de unos científicos en un momento muy preciso (justo cuando la moda por lo nano estaba en su apogeo) lo que ha significado una llamada de atención tan importante, que dos de ellos (fullerenos y grafeno) han significado el Premio Nóbel para sus "descubridores". Es llamativo que no haya ocurrido algo similar con los nanotubos descritos por Iijima en 1991, puesto que hace casi veinte años que se publicó dicho descubrimiento y pareciera que ya ha pasado esa oportunidad.

En el caso de los fullerenos la investigación experimental previa que demostrara su existencia fue prácticamente nula aunque, según Peter Thrower [4], sí había sido postulada la existencia de  $C_{60}$  bastante años antes. Así, David Jones ya sugirió en 1966 [5] una estructura cerrada de átomos de carbono en la que la capa de grafeno se curvaba por la presencia de heteroátomos. Thrower describe también que R.W. Henson (en el Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Reino Unido) en 1970, después de estudiar los aparentemente anómalos difractogramas de rayos X de fibras de carbono sometidas a radiación de neutrones, llegó a la conclusión de que la estructura debería ser de  $C_{60}$  y preparó un modelo, que nunca publicó. También E. Osawa había previsto la estructura del  $C_{60}$  como una pelota de fútbol, pero el trabajo fue publicado sólo en Japón [6]. El primer fullereno descubierto y caracterizado fue el  $C_{60}$  en 1985 por Kroto y col., aunque la estructura había sido identificada por S. Iijima cinco años antes [7] en una imagen de microscopio electrónico.

El caso de los nanotubos es especialmente llamativo. Cuando apareció el artículo de Iijima en la revista Nature en 1991 [2], lo primero que me vino a la memoria era que ya en el 1971 (yo estaba entonces como postdoc en Penn State) Terry Baker había mostrado un video obtenido en un microscopio de transmisión con cámara caliente en el que se veía claramente la formación y crecimiento de unos filamentos de carbón obtenidos en la descomposición de acetileno sobre partículas de níquel. Estos resultados fueron publicados en J. Catalysis en 1972 [8]. Más tarde, cuando Terry Baker publicó en 1978 su review en Chem. Phys. Carbon [9], pude comprobar que la formación de dichos filamentos de carbono ya había sido anunciada en 1890 [10], en la descomposición de cianógeno sobre porcelana al rojo, aunque aquellos quizás no fueran realmente filamentos puesto que no se disponía aún de microscopio electrónico. Sí hay más acuerdo en que la primera descripción de los filamentos propiamente dichos fue realizada por Radushkevich y Lukyanovich y publicada en el Journal of Physical Chemistry of Russia in 1952 [11], cuando ya se disponía de microscopio electrónico de transmisión. En opinión de Marc Monthieux [12], el hecho de haber sido publicado en Rusia y la dificultad de acceso a la bibliografía rusa hizo que el hecho pasara casi desapercibido, pero realmente las fotografías de aquel trabajo mostraban la presencia de filamentos con una cavidad interna continua, como corresponde a tubos que, dado que tenían dimensiones próximas a 50 nm, serían nanotubos.

Las reacciones catalíticas de descomposición de monóxido de carbono e hidrocarburos fueron utilizadas en los 1970s para el estudio de los filamentos de carbono por una serie de investigadores tales como Baker [8], Thomas [13], Boehm [14], Oberlin [15], Endo [15], etc. Como mencionaba antes, es difícil entender que se estuviera hablando de filamentos de carbono (muchas de las fotografías de TEM muestran tubos de dimensiones nano, con cavidad interna continua [16] y con distinto espesor de pared) durante tantos años sin que se causara el impacto del artículo de Iijima [2]. En la mayor parte de los casos los estudios estaban originados por el interés en conocer la desactivación de catalizadores metálicos en procesos de importancia industrial; fue más tarde cuando se reconoció el mecanismo de formación y crecimiento, cuando se le dio más importancia a los filamentos, pero no pasó del interés puramente científico. Sin

embargo, el artículo de Iijima produjo una especie de shock a escala mundial, quizás porque los científicos estaban mejor preparados para entender las múltiples posibilidades que una capa de grafeno arrollada podía ofrecer, quizás porque los físicos entraron en el tema con mayor interés (fueron los químicos y los investigadores de materiales los que realizaron el trabajo previo sobre los filamentos) y, cómo no, por la moda que ya se iniciaba por el interés en todo lo "nano". ¿Fue toda la información acumulada durante más de treinta años lo que impidió hasta ahora la concesión del premio Nobel a Iijima?.

Una situación bastante similar se ha producido con la historia del grafeno y su reciente "descubrimiento" por parte de Novoselov y Geim [3]: el principal mensaje era que se podía aislar una capa sencilla de átomos de carbono (grafeno) y que dicha capa era estable. El término grafeno se refiere al conjunto hexagonal de átomos de carbono dentro de la estructura del grafito y, según la IUPAC [17], debería aplicarse sólo a capas individuales, independientemente de las capas vecinas. Sin embargo, en la práctica el término grafeno se aplica a conjuntos adheridos de capas de grafeno. Es también conocido que las capas de grafeno también existen en carbones desordenados como los carbones activados, en los que las paredes de los microporos son capas de grafeno. El interés que ha producido la publicación de Novoselov, Geim y col. radica en las propiedades electrónicas excepcionales de la capas de grafeno. Sin embargo, muchos investigadores habían intentado la preparación de láminas de grafito con pocas capas para, por ejemplo, la investigación por microscopía electrónica; el procedimiento descrito por Roscoe y Thomas en 1967 [18] consistía en separar capas de un grafito pirolítico altamente orientado con cinta adhesiva celo. Yo mismo utilicé esta técnica en el estudio de la reactividad de estos grafitos en oxígeno, durante mi estancia postdoctoral hace cuarenta años en Pennsylvania State University [19,20]. Los receptores del Premio Nobel describieron que haciendo este proceso de forma cuidadosa es posible preparar capas extraordinariamente delgadas con una o pocas capas de grafeno. Por cierto que al anunciar la concesión del premio el comité indica que "... por la primera preparación del grafeno, cuando nadie pensaba que fuera posible...". De nuevo, al igual que en el caso de los nanotubos, el mismo procedimiento experimental pero visto desde dos orientaciones distintas y muchos años más tarde es lo que ha causado el gran impulso del grafeno.

El problema de este método es que sólo se pueden preparar pequeñas cantidades y una gran parte del esfuerzo que se está haciendo a nivel mundial es para conseguir preparar láminas de mayor tamaño y mayores cantidades con el menor esfuerzo posible. El método más utilizado es la descomposición de óxido grafitico, que ya fue utilizado por Peter Boehm hace cincuenta años para la síntesis de monocapas aisladas de átomos de carbono [21,22], pero que en aquella época no llamó la atención. Antonina Martín Pozuelo, una de mis doctorandas en la Universidad de Granada, que realizó su tesis doctoral sobre la caracterización de óxido grafitico en el período 1974-1977 [23], utilizó varios tipos de grafito y también el pirolítico altamente orientado para obtener láminas casi aisladas de dicho material. Quizás sea oportuno mencionar aquí que Peter Boehm acaba de publicar un ensayo [24] que titula "How a laboratory curiosity suddenly became extremely interesting". La idea de la breve historia

descrita aquí ha surgido, en parte, de dicho ensayo.

### Referencias

- <sup>1</sup> H.V. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* 1985, 318, 12.
- <sup>2</sup> S. Iijima, *Nature* 1991, 354: 56.
- <sup>3</sup> K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grogorieva, A.A. Firsov. *Science* 2004, 306: 666.
- <sup>4</sup> P.A. Thrower. *Carbon* 1999, 37: 1677-1678.
- <sup>5</sup> D. Jones. *New Scientist* 1966, 32: 245.
- <sup>6</sup> E. Osawa. *Kagaku* 1970, 25: 854.
- <sup>7</sup> S. Iijima. *J. Cryst Growth* 1980, 50: 675.
- <sup>8</sup> R.T.K. Baker, M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite. *J. Catal.*, 1972, 26: 51.
- <sup>9</sup> R.T.K. Baker, P.S. Harris. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 14; Eds: P.L. Walker, Jr., P.A. Thrower. Marcel Dekker, New York 1978: 83-165.
- <sup>10</sup> P.L. Schultzenberger. *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser.* 1890, 111: 774.
- <sup>11</sup> L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich. *Zurn Fisis Chim* 1952, 26: 88-95.
- <sup>12</sup> M. Monthieux. *Carbon* 206, 44: 1621-1623.
- <sup>13</sup> P.L. Walker, Jr., J.M. Thomas. 1970, *Carbon* 8: 103.
- <sup>14</sup> H.P. Boehm. *Carbon* 1973, 11: 583-590.
- <sup>15</sup> A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama. *J. Crys. Growth* 1976, 32: 335-349.
- <sup>16</sup> H.P. Boehm. *Carbon*, 1997, 35: 581-584.
- <sup>17</sup> H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp. *Pure and Applied Chemistry* 1994, 66: 1893-1901.
- <sup>18</sup> C. Roscoe, J.M. Thomas. *Proc.R. Soc.London Ser A* 1967, 297, 397.
- <sup>19</sup> F. Rodríguez-Reinoso, P.A. Thrower, P.L. Walker, Jr. *Carbon* 1974 12: 63-70.
- <sup>20</sup> F. Rodríguez-Reinoso, P.A. Thrower. *Carbon* 1974, 12: 269-279.
- <sup>21</sup> H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fisher, U. Hofmann. *Z. Naturforsch, B* 1962, 17: 150.
- <sup>22</sup> H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann. *Proc. 5th Biennial Conference on Carbon*, vol 2. Pergamon Press, Oxford 1962, p. 73.
- <sup>23</sup> F. Rodríguez-Reinoso, A. Martín-Pozuelo, J.D. López-González, A. Martín-Rodríguez. *An. Quim.* 1979, 75: 448-451.
- <sup>24</sup> H.P. Boehm. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010 (DOI: 10.1002/anie.201004096).