

Índice

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^a 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

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

El grafeno y sus propiedades especiales

Francisco Guinea

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sor Juana Inés de la Cruz 3. 28049 Madrid

1. Resumen

El grafeno, formado por una capa de átomos de carbono, es un nuevo material con interesantes propiedades, desde un punto de vista fundamental, y también por sus posibles aplicaciones. Se describen algunas de estas propiedades, y se discuten algunos avances recientes en la investigación en este material.

2. Historia

El grafeno es una monocapa de átomos de carbono, con la estructura hexagonal de las capas que forman el grafito tridimensional. Su posible existencia se ha discutido durante mucho tiempo [1]. En los años setenta y ochenta se estudiaron intensivamente los compuestos intercalares de grafito [2], formados por unidades de una pocas capas de grafeno, aisladas del grupo contiguo por láminas de otros materiales. Posteriormente se descubrieron los fullerenos [3], formados por una sola capa de grafeno con forma aproximadamente esférica, y los nanotubos de carbono [4], compuestos de una o más capas de grafeno con la estructura de un cilindro. También se conoce, desde los años sesenta, la existencia de monocapas de grafeno formadas en la superficie de metales de transición [5].

La investigación en grafeno cambió sustancialmente al aislarse monocapas de grafeno de forma controlada. Es, además, posible cambiar el número de portadores en estas capas mediante la aplicación de un campo eléctrico, de forma similar a la modulación de la carga en capas de inversión de semiconductores [6, 7]. Paralelamente, se ha conseguido producir muestras de unas pocas capas

de grafeno de espesor por la descomposición de SiC [8].

3. Propiedades del grafeno

La investigación en grafeno ha experimentado un enorme desarrollo a partir de los descubrimientos señalados arriba. El grafeno es un material con propiedades únicas, que le hacen especialmente atractivo, tanto desde el punto de vista de la investigación fundamental como por sus posibles aplicaciones. Sus bandas electrónicas lo definen como un semimetal, en una situación intermedia entre los metales convencionales y los aislantes. Además de sus excelentes propiedades de transporte electrónico ya descritas, podemos destacar:

- El grafeno es a la vez metálico, flexible y transparente, lo que le permite un gran número de aplicaciones.
- El grafeno es muy rígido, y sus constantes elásticas son las más altas medidas en un material. Admite tensiones muy elevadas sin romperse.
- El grafeno es muy impermeable, y no permite el paso de átomos y moléculas, a pesar de su pequeño espesor.
- El grafeno es inerte químicamente, y mantiene sus propiedades a temperatura ambiente y presión atmosférica.

A continuación, ofrecemos una descripción más detallada de estas propiedades.

3.1 Aspectos fundamentales

El grafeno presenta muchas propiedades especiales, que justifican su interés, tanto desde un punto de vista fundamental como aplicado. Entre los aspectos fundamentales, podemos destacar:

i) La dispersión de los estados electrónicos con energías próximas al potencial químico es lineal. La dinámica de los electrones corresponde a la de cuasipartículas de masa efectiva nula. Uno de los experimentos más llamativos donde se refleja esta propiedad es el Efecto Hall Cuántico [9, 10].

ii) La densidad de estados al nivel de Fermi en el punto de neutralidad es cero. El grafeno se comporta como un semimetal, porque tampoco presenta un gap. Los campos electrostáticos no son apantallados, y la interacción entre electrones es de largo alcance. Ello implica que el efecto de las interacciones no pueda ser incluido como una modificación sencilla de la dispersión de las cuasipartículas, como ocurre en los metales [11].

iii) Determinados efectos de desorden generan perturbaciones que modifican el momento cristalino de los electrones, de la misma forma que un campo gauge en los modelos de teoría cuántica de campos [12]. Ello se refleja en propiedades observables como la coherencia cuántica de los electrones en presencia de campos magnéticos [13, 14].

iv) El grafeno puede considerarse como el límite de un semiconductor de gap estrecho, cuando el gap tiende a cero. Por ello, pueden existir estados localizados cerca de superficies y defectos, a energías próximas al nivel de Fermi [15].

v) El grafeno es, también, una membrana bidimensional. Las fluctuaciones debidas a desorden externo o a efectos de la temperatura de esta membrana inducen defectos topológicos, como dislocaciones y disclinaciones, que, a su vez, actúan como campos gauge sobre los electrones [16].

vi) Es finalmente de destacar que las propiedades electrónicas del grafito, en determinadas circunstancias, son casi bidimensionales [17], y muy similares a las de muestras con una o muy pocas capas de grafeno. Se ha observado también un comportamiento ferromagnético en grafito irradiado con protones [18].

3.2 Aspectos aplicados

Desde el punto de vista de posibles aplicaciones, podemos señalar:

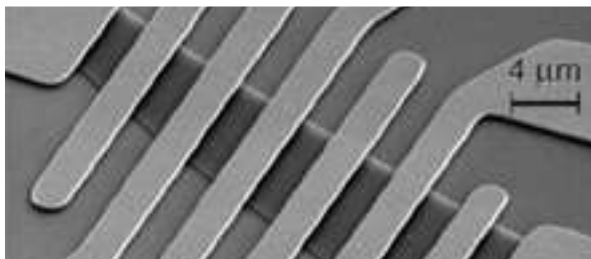


Figura 1. Muestra de grafeno suspendido de alta movilidad, $\mu \approx 1,000,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ver [27].

i) Por su carácter de semimetal, el grafeno puede ser dopado con electrones o huecos de forma controlada. Existen ya prototipos de uniones p-n y p-n-p formadas exclusivamente por grafeno [19].

ii) El hecho de que la masa efectiva de los portadores sea cero implica que las escalas de energía asociadas al confinamiento en estructuras nanoscópicas, o por la formación de niveles de Landau en un campo magnético sea al menos un orden de magnitud más alta que en semiconductores. Ello ha permitido observar el Efecto Hall Cuántico a temperatura ambiente [20].

iii) La movilidad de los portadores a temperaturas

bajas es muy alta, similar a la obtenida en dispositivos de silicio [6].

iv) El espesor es, obviamente, muy pequeño, lo que permite un avance cualitativo en la miniaturización de dispositivos.

4. Desarrollos recientes

La calidad de las muestras de grafeno mejoró considerablemente con la fabricación de capas suspendidas [21, 22], sin contacto con el sustrato (ver también [23]). Estas muestras permitieron la observación del Efecto Hall Cuántico fraccional [24, 25]. En el año 2010 nuevos métodos de fabricación han producido muestras de muy alta movilidad electrónica, hasta $1,000,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, comparables a los mejores gases electrónicos bidimensionales [26, 27, 28]. También se han conseguido muestras de mayor tamaño, con dimensiones de centímetros [29] (las muestras iniciales tenían unas pocas micras). La existencia de muestras de extraordinaria calidad está suponiendo un cambio substancial en la investigación en grafeno, a partir del inicio de 2010. Se han confirmado predicciones teóricas sobre propiedades únicas del grafeno, como la paradoja de Klein [30] (ver también [31, 32], o la renormalización de la velocidad de Fermi a bajas energías [33, 11, 34] (ver Fig. 2), y se han observado transiciones de fase que sugieren estados con simetrías no observados anteriormente en ningún otro material [26, 35]. Se han comenzado a estudiar combinaciones de capas de grafeno y otros materiales cuasibidimensionales, tanto metálicos, como los dicalcogenuros (TaSe_2 , NbSe_2 , ...), y cupratos (BISSCO), como aislantes (BN) [36].

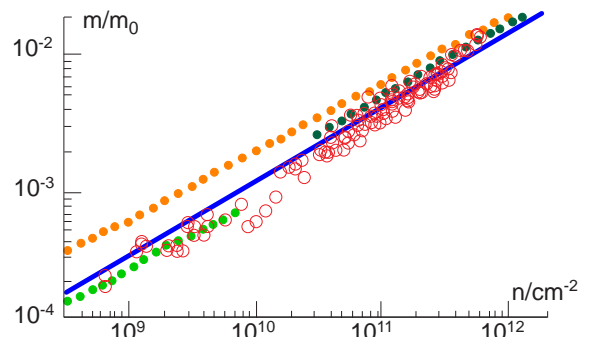


Figura 2. Dependencia de la masa ciclótrón experimental del electrón en la densidad de portadores. Los círculos rojos son valores experimentales (D. C. Elias, A. A. Mayorov, ..., F. Guinea, K. S. Novoselov, A. K. Geim, en preparación). Las otras curvas son ajustes al flujo descrito por el grupo de renormalización definido en [11, 34].

Como se comentó al principio, el grafeno es extraordinariamente rígido y flexible a la vez. Admite deformaciones de la red cristalina de al menos un 10% sin romperse [37]. Se ha propuesto teóricamente que los electrones, en presencia de tensiones inhomogéneas experimentan efectos análogos a los producidos por un campo magnético efectivo [38]. Esta predicción se ha comprobado experimentalmente, y se han observado campos magnéticos efectivos de hasta 300 Teslas [39], un valor imposible de obtener en un laboratorio. El control de las deformaciones, y la combinación de campos magnéticos efectivos y campos reales puede hacer posible la fabricación de dispositivos sólo imaginables a partir del grafeno, ver Fig. 3. Las deformaciones de la capa de grafeno, además, determinan su afinidad química, y el acoplo espín-órbita, importante para aplicaciones en detección de especies químicas, y en espintrónica.

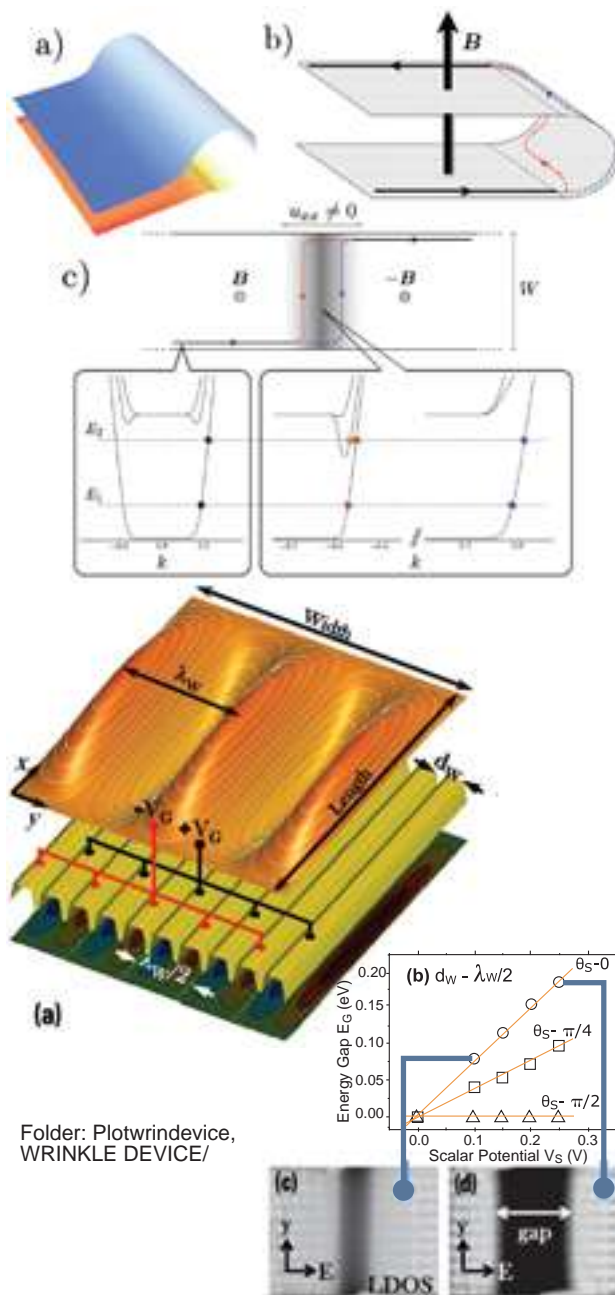


Figura 3. Arriba: Esquema de un posible sistema de interferencia entre electrones basado en los efectos de tensiones y un campo magnético. Una descripción más completa se puede encontrar en [45]. Abajo: Dispositivo para abrir un gap en una capa de grafeno combinando tensiones y campos electrostáticos. Ver [47] para más detalles.

Se puede encontrar más información sobre grafeno, así como seguir la evolución de la investigación en el tema, en [40, 41, 42, 43, 44].

Referencias

- 1 P. R. Wallace, The band structure of graphite, *Phys. Rev.* 71, 476 (1947).
- 2 M. S. Dresselhaus y G. Dresselhaus, Graphite intercalation compounds, *Adv. Phys.* 30, 139 (1981).
- 3 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, y R. E. Smalley, C₆₀ – buckminsterfullerene, *Nature* 318, 162 (1985).
- 4 S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 96 (1991).
- 5 C. Oshima y A. Nagashima, Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces, *J. Phys.: Condens. Matt.* 9, 1 (1997).
- 6 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, y

- A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 666 (2004).

- 7 K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov y A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Nat. Acad. Sc.* 102, 10451 (2005).

- 8 C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First y W. A. de Heer, Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B* 108, 19912 (2004).

- 9 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos y A. A. Firsov, Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Nature* 438, 197 (2005).

- 10 Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer y P. Kim Experimental Observation of Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene, *Nature* 438, 201 (2005).

- 11 J. González, F. Guinea y M. A. H. Vozmediano, Non-Fermi liquid behavior of electrons in the half-filled honeycomb lattice (A renormalization group approach), *Nucl. Phys. B* 424, 596 (1994).

- 12 J. González, F. Guinea y M. A. H. Vozmediano, Continuum approximation to fullerene molecules, *Phys. Rev. Lett.* 69, 172 (1992).

- 13 S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang y A. K. Geim, Strong suppression of weak (anti)localization in graphene, *Phys. Rev. Lett.*, 97, 016801 (2006).

- 14 A. F. Morpurgo y F. Guinea, Intervalley scattering, long-range disorder, and effective time reversal symmetry breaking in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 97, 196804 (2006).

- 15 M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada y K. Kusakabe, Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge, *Journ. Phys. Soc. Jap.* 65, 1920 (1996).

- 16 E.-A. Kim y A. H. Castro Neto, Graphene as an electronic membrane, *Europhysics Letters* 84, 57007 (2008).

- 17 Y. Kopelevich, J. H. Torres, R. R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, y P. Esquinazi Reentrant Metallic Behavior of Graphite in the Quantum Limit, *Phys. Rev. Lett.* 90, 156402 (2003).

- 18 P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han, y T. Butz Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite, *Phys. Rev. Lett.* 91, 227201 (2003).

- 19 B. Özyilmaz, P. Jarillo-Herrero, D. Efetov, D. A. Abanin, L. S. Levitov y P. Kim, Electronic transport and quantum Hall effect in bipolar graphene p-n-p junction, *Phys. Rev. Lett.* 99, 166804 (2007).

- 20 K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim y A. K. Geim, Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, *Science* 315, 1379 (2007).

- 21 X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei, Suspended Graphene: a bridge to the Dirac point, *Nature Nanotech.* 3, 491 (2008).

- 22 K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid St. Commun.*

146, 351 (2008).

²³ J. Moser, A. Barreiro, A. Bachtold, Current-induced cleaning of graphene, *Appl. Phys. Lett.* 91, 163513 (2007).

²⁴ X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, E. Y. Andrei, Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene, *Nature* 462, 192 (2009).

²⁵ K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman, H. L. Stormer, and P. Kim, Observation of the Fractional Quantum Hall Effect in Graphene, *Nature* 462, 196 (2009).

²⁶ R. T. Weitz, M. T. Allen, B. E. Feldman, J. Martin, A. Yacoby, Broken-Symmetry States in Doubly Gated Suspended Bilayer Graphene, *Science* 330, 812 (2010).

²⁷ E. V. Castro, H. Ochoa, M. I. Katsnelson, R. V. Gorbachev, D. C. Elias, K. S. Novoselov, A. K. Geim, F. Guinea, Limits on Charge Carrier Mobility in Suspended Graphene due to Flexural Phonons, *Phys. Rev. Lett.* 105, 266601 (2010).

²⁸ C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, J. Hone, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nature Nanotech.* 5, 722 (2010).

²⁹ Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature*, 457, 706(2009).

³⁰ M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim, Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene, *Nature Physics* 2, 620 (2006).

³¹ R.V. Gorbachev, A. S. Mayorov, A. K. Savchenko, D. W. Horsell, F. Guinea, Conductance of p-n-p structures with "Air-Bridge" top gates, *Nano Lett.* 8, 1995 (2008).

³² A. F. Young, P. Kim, Quantum interference and Klein tunneling in graphene heterojunctions, *Nature Physics* 5, 222 (2009).

³³ D. C. Elias, A. A. Mayorov, F. Guinea, K. S. Novoselov, A. K. Geim, en preparación. Ver Fig. 2.

³⁴ J. González, F. Guinea, M. A. H. Vozmediano,

Marginal-Fermi-liquid behavior from two dimensional Coulomb interaction, *Phys. Rev. B* 59, 2474 (1999).

³⁵ C.R. Dean, A.F. Young, P. Cadden-Zimansky, L. Wang, H. Ren, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard, Multicomponent fractional quantum Hall effect in graphene, *arXiv:1010.1179* (2010).

³⁶ K. S. Novoselov, discurso de aceptación del premio Nobel (2010).

³⁷ C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321, 385 (2008).

³⁸ F. Guinea, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, Energy gaps, topological insulator state and zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering, *Nature Physics* 6, 30 (2010).

³⁹ N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. Castro Neto, M. F. Crommie, Strain induced pseudomagnetic fields over 300T in graphene nanobubbles, *Science* 329, 544 (2010).

⁴⁰ A. H. Castro Neto, F. Guinea y N. M. R. Peres, Drawing conclusions from graphene, *Physics World* 19, 33 (2006).

⁴¹ A. K. Geim y K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* 6, 183 (2007).

⁴² A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).

⁴³ A. K. Geim, Graphene, status and prospects, *Science* 324, 1530 (2009).

⁴⁴ M. A. H. Vozmediano, J. González, F. Guinea, Propiedades del grafeno, *Investigación y Ciencia*, 408, 42 (2010).

⁴⁵ D. Rainis, F. Taddei, M. Polini, G. León, F. Guinea, V. I. Fal'ko, Gauge fields and interferometry in folded graphene, *arXiv:1009.0330* (2010).

⁴⁶ E. Prada, P. San-Jose, and L. Brey, Zero Landau Level in Folded Graphene Nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.* 105, 106802 (2010).

⁴⁷ T. Low, F. Guinea, M. I. Katsnelson, Gaps tunable by gates in strained graphene, *arXiv:1012.0939* (2010).

Métodos respetuosos con el medio ambiente para la producción de grafeno a gran escala^[1]

J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón
Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo

Introducción

Pocos materiales han experimentado en los últimos años una explosión de interés comparable a la observada para el grafeno. Este interés surgió en 2004 con el aislamiento de láminas individuales de grafeno a partir de grafito y la demostración de su estabilidad [2], lo que venía a contradecir la suposición generalizada de que estas estructuras (al igual que los cristales bidimensionales en general) serían termodinámicamente inestables a temperaturas finitas [3, 4]. Los estudios posteriores han revelado un amplio abanico de características del grafeno, promoviendo un "boom" de actividad en aspectos de la física fundamental de este material [4-7]. Desde la perspectiva de la ciencia de materiales, el grafeno ofrece el atractivo de poseer

excelentes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas, que le convierten en candidato ideal para una plétora de posibles aplicaciones en áreas tan diversas como la nanoelectrónica, los sensores moleculares, los materiales compuestos, el almacenamiento de energía o la liberación controlada de fármacos [4,5,8-12].

Para alcanzar una explotación generalizada del grafeno en aplicaciones tecnológicas es requisito indispensable la existencia de métodos eficaces y baratos para la preparación y manipulación de este material a gran escala. En este sentido, la ruta actualmente más prometedora parece ser la propuesta por Ruoff y cols. [13-15], que parte del óxido de grafito. Aunque este compuesto era conocido desde hace más de un siglo [16-18], sólo

en 2006 se observó que puede ser exfoliado y suspendido de manera estable en medio acuoso a nivel de monocapa, es decir, en forma de láminas individuales de óxido de grafeno [13,14]. Ahora bien, las propiedades del óxido de grafeno (por ejemplo, su conductividad eléctrica) difieren considerablemente de las del grafeno prístino debido a la abundancia de funcionalidades oxigenadas presentes [19]. Así pues, se requiere un tratamiento de desoxigenación del óxido de grafeno que conduzca a un material que se aproxime al grafeno prístino en la mayor medida posible.

Los trabajos pioneros de Ruoff y cols. [13,14,20] indicaban que se puede llevar a cabo la desoxigenación del óxido de grafeno de modo muy eficiente mediante reducción química con hidracina; de hecho, este es el método que se ha seguido de manera más generalizada desde que se consiguió preparar las primeras dispersiones de grafeno a partir de óxido de grafito [21-24]. Ahora bien, desgraciadamente, la hidracina es un producto químico peligroso, tanto para la salud humana como para el medio ambiente [25]. La implementación de alternativas “verdes”, más sostenibles, en las que se sustituya a este agente reductor sería muy beneficiosa, facilitando la producción a gran escala de grafeno. Recientemente, se ha notado un cierto progreso en esta área, dirigido hacia dos líneas principales que serán objeto de análisis en este trabajo: (i) el desarrollo de métodos de desoxigenación del óxido de grafeno que eviten el uso de agentes reductores, y (ii) la sustitución de la hidracina por agentes reductores no tóxicos y respetuosos con el medio ambiente.

Reducción solvotérmica

La primera ruta “verde” para la producción de dispersiones de grafeno a partir de óxido de grafito fue propuesta por Fan y cols. [26], que descubrieron de manera fortuita que las suspensiones fuertemente alcalinas de óxido de grafeno podían ser desoxigenadas en gran medida por simple calentamiento a temperaturas de 50-90 °C (Figs. 1a y b). Los resultados de la caracterización por ^{13}C -NMR y espectroscopía XPS revelaron la disminución de la concentración de funcionalidades oxigenadas con respecto a la de carbono sp^2 . Este método es muy atractivo por su sencillez, pero los resultados de estudios recientes han mostrado que la reducción que se alcanza es sólo parcial en comparación con la lograda al reducir con hidracina (tomada como referencia) [27].

En otros trabajos se ha mostrado que el óxido de grafito en forma de polvo o de película puede ser exfoliado y reducido simultáneamente por tratamiento térmico, bien a temperaturas elevadas (hasta 1050 °C) [28,29] o mediante irradiación con luz visible [30] o con microondas [31]. Sin embargo, estos métodos conducen a un sólido generalmente difícil de dispersar en medios líquidos, con lo que se pierden algunas características ventajosas del grafeno procesable en disolución. Para evitar estas limitaciones se han implementado algunos métodos de reducción térmica en disolución, utilizándose temperaturas moderadas (125-300°C) para desoxigenar las dispersiones orgánicas o acuosas de óxido de grafeno. La reducción solvotérmica, mediante calentamiento directo o bien asistido por microondas, utiliza disolventes orgánicos de altos puntos de ebullición, con toxicidad limitada. En la aproximación hidrotérmica se ajustan las propiedades del agua mediante un control adecuado de la

temperatura y la presión, ofreciendo así una ruta química más “verde”, alternativa al uso de disolventes orgánicos.

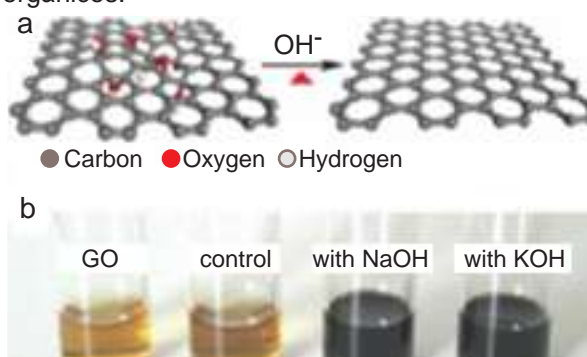


Figura 1. (a) Ilustración del proceso de desoxigenación de óxido de grafeno en medio fuertemente alcalino. (b) Fotografías digitales de: una dispersión de óxido de grafeno prístino (GO), la misma sometida a tratamiento térmico a 90° C durante 5 horas (control), reducida con NaOH con el tratamiento previo, y con KOH (en lugar de NaOH). Adaptado de la ref. 26.

La reducción hidrotérmica de dispersiones de óxido de grafeno se ha conseguido a temperaturas de hasta 180 °C [32]. Bajo estas condiciones, el agua se comporta como un electrolito fuerte, con elevados valores del coeficiente de difusión y la constante dieléctrica, propiedades que favorecen una serie de reacciones catalizadas que facilitan la eliminación de grupos oxigenados por reacciones de deshidratación. Este proceso de reducción, al emplear sólo agua, es obviamente muy limpio desde el punto de vista medioambiental y no introduce impurezas en el producto final.

Por otra parte, se ha llevado a cabo la reducción solvotérmica asistida por microondas del óxido de grafito exfoliado en un amplio espectro de disolventes [tetraetilenglicol, N,N-dimetilformamida, etanol, 1-butanol, agua y medios alcalinos (amoníaco y NaOH)] [33]. Se consiguió alcanzar la reducción a tiempos de reacción cortos (5-15 min) y temperaturas relativamente bajas (180-300 °C). La espectroscopía XPS proporcionó evidencia sobre la desoxigenación conseguida por esta vía (Figs. 2a y b). Así, el espectro XPS de alta resolución del nivel C1s (Fig. 2a) muestra, además del componente a ~284.5 eV (C=C grafitico) un fuerte componente a 286.8 eV y un hombro a energías de enlace mayores, que se pueden asignar a átomos de carbono en funcionalidades oxigenadas. Tras la reducción solvotérmica asistida por microondas, la contribución del segundo componente disminuye en gran medida (Fig. 2b), lo que pone de manifiesto la eliminación de numerosos grupos oxigenados. Las muestras de grafeno obtenidas a la temperatura más alta ensayada (300 °C) muestran una elevada cristalinidad y gran tamaño (Fig. 2c), lo que las hace atractivas para aplicaciones en electrónica.

Más recientemente, Chen y col. han conseguido la reducción de óxido de grafeno dispersado en mezclas de N,N-dimetilacetamida y agua, bien mediante tratamientos largos (1-5 h) a temperaturas bajas (125-150 °C) [34], o bien por tratamiento de corta duración (1-10 min) asistido por microondas a 165 °C [35]. Se comprobó que ambos métodos son eficaces, pero se considera que el asistido con microondas presenta como ventaja de tipo práctico el que los tiempos son mucho más cortos, con los consiguientes ahorros de tiempo y energía. Las suspensiones reducidas fueron homogéneas y estables, permitiendo su procesado en forma de películas de papel de grafeno (Fig. 2d).

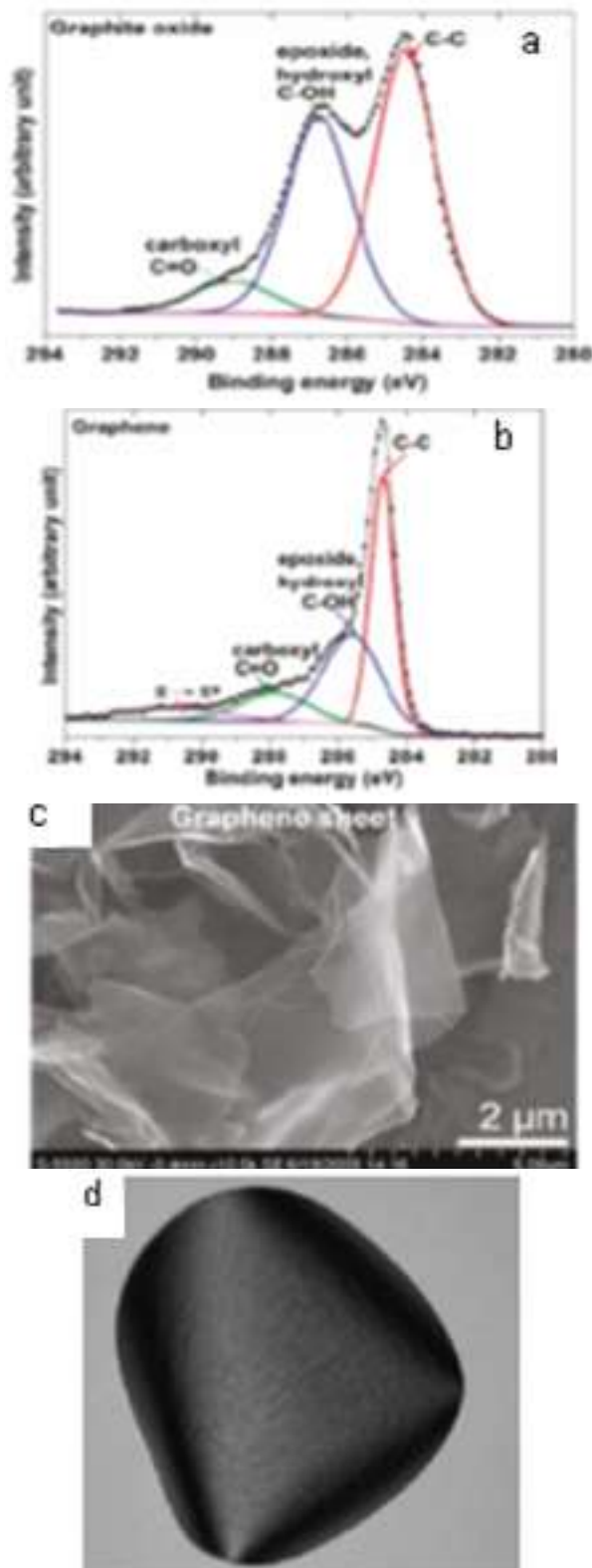


Figura 2. (a,b) Espectros XPS de alta resolución de C1s de óxido de grafito (a) y de láminas de grafeno obtenidas por reducción solvotérmica asistida por microondas de dispersiones de óxido de grafeno (b). (c) Imagen FE-SEM de láminas de grafeno micrométricas preparadas mediante reducción solvotérmica asistida por microondas. (d) Fotografía digitalizada de papel de grafeno obtenido por filtración de una dispersión de óxido de grafeno en una mezcla de N,N-dimetilacetamida y agua, reducida mediante tratamiento solvotérmico asistido por microondas. Adaptado de las refs. 33 y 35.

Uso de agentes reductores medioambientalmente aceptables

Poco tiempo después de la primera publicación sobre la preparación de suspensiones estables de óxido de grafeno por reducción con hidracina del óxido de grafito exfoliado, se propuso la utilización de algunos agentes reductores alternativos, en

particular el borohidruro de sodio y la hidroquinona [36-38]. No obstante, estos dos productos químicos son también tóxicos y/o explosivos en cierta medida, por lo que no se les puede considerar como una alternativa realmente “verde” a la hidracina.

El primer agente medioambientalmente aceptable con el que se ha llevado a cabo con éxito la desoxigenación del óxido de grafeno es el ácido ascórbico (vitamina C); este descubrimiento fue publicado independientemente por cuatro grupos distintos en un corto período de tiempo [27,39-41]. Es posible conseguir la reducción de las dispersiones acuosas de grafeno con vitamina C a temperatura ambiente [39]. Si bien los tiempos necesarios para completar la reacción en estas condiciones son largos (12-48 horas), se alcanza un grado de desoxigenación de las láminas tan alto como el conseguido con hidracina. Los resultados obtenidos por microscopía de fuerza atómica (AFM) mostrados en las Figs. 3a y b indican que el espesor de las láminas, determinado a partir del perfil de alturas a lo largo de la línea blanca indicada en la Figura 1a (medido como diferencia de alturas entre las láminas y el sustrato de mica), es de 0.8 nm, lo que es consistente con objetos monocapa.

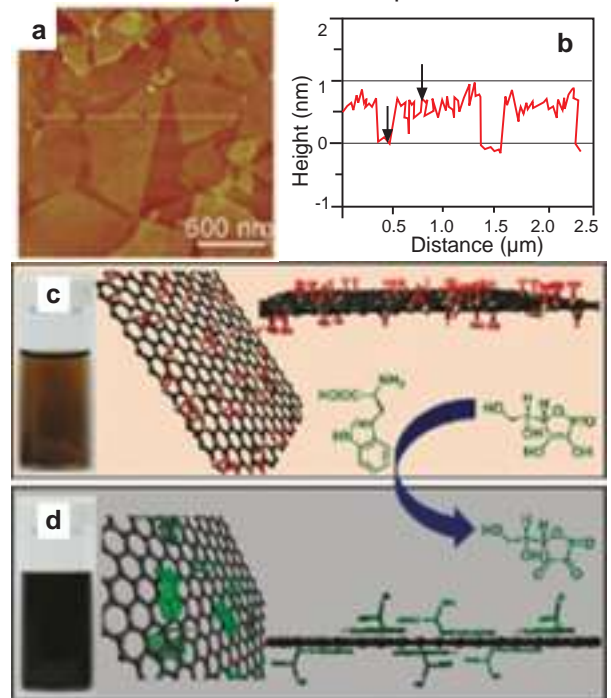


Figura 3. (a) Imagen AFM en modo tapping de láminas de óxido de grafeno (depositadas sobre un sustrato de mica) tras reducción con vitamina C. (b) Perfil a lo largo de la línea blanca indicada en (a). (c,d) Ilustración esquemática de la reducción del óxido de grafeno con vitamina C utilizando L-triptófano como estabilizador, incluyendo fotografías de las dispersiones de partida (c) y reducida (d). Adaptado de las refs. 39, 40 y 41.

Gao y cols. [40] utilizaron la vitamina C y un aminoácido (L-triptófano) para la reducción y subsiguiente estabilización de dispersiones acuosas de óxido de grafeno. Se supone que el L-triptófano se adsorbe sobre ambos lados de las láminas por interacciones de tipo $\pi - \pi$, proporcionando una estabilización electrostática mejorada a través de la parte de carboxilato de la molécula del aminoácido (Figs. 3c y d).

Se observa una amplia variabilidad en cuanto a la estabilidad de las suspensiones reducidas mediante vitamina C documentada por los diferentes grupos investigadores. Este hecho resulta significativo, porque la procesabilidad de las suspensiones de grafeno en forma de materiales útiles (por ejemplo,

materiales compuestos, recubrimientos, películas tipo papel) depende críticamente de su calidad y estabilidad. Según unos autores, las suspensiones reducidas con vitamina C fueron estables durante varios días sin necesidad de añadir ningún surfactante [27,39], mientras que según otros se necesitó un estabilizador para evitar la inmediata precipitación [40,41]. Se sabe que la estabilidad coloidal de las suspensiones de óxido de grafeno reducido químicamente depende en gran medida de un conjunto de parámetros, tales como la cantidad de agente reductor empleada, el pH y la concentración de láminas dispersadas [21]. Es probable que la disparidad en la estabilidad de las suspensiones se deba a diferencias entre estos parámetros.

Por otra parte, se ha encontrado que algunos sacáridos (glucosa, fructosa y sacarosa) [42], así como una proteína, la albúmina de suero bovino (BSA) [43] pueden reducir de modo eficaz las láminas de óxido de grafeno en dispersión acuosa. En el caso de la proteína BSA se consiguió la reducción a pH básico, lo que se atribuyó a la presencia de residuos de tirosina [43]. La proteína se readsorbió fácilmente en los planos basales de las láminas reducidas (Fig. 4a y b), formando especies conjugadas estables que sirven como plataforma para el ensamblaje controlado de nanopartículas metálicas pre-sintetizadas (Fig. 4c). Ello hizo posible lograr el ensamblaje de nanopartículas (Fig. 4d) con propiedades muy diferentes (por ejemplo, de metal y de látex), lo que se consideraba anteriormente como un reto difícil de alcanzar.

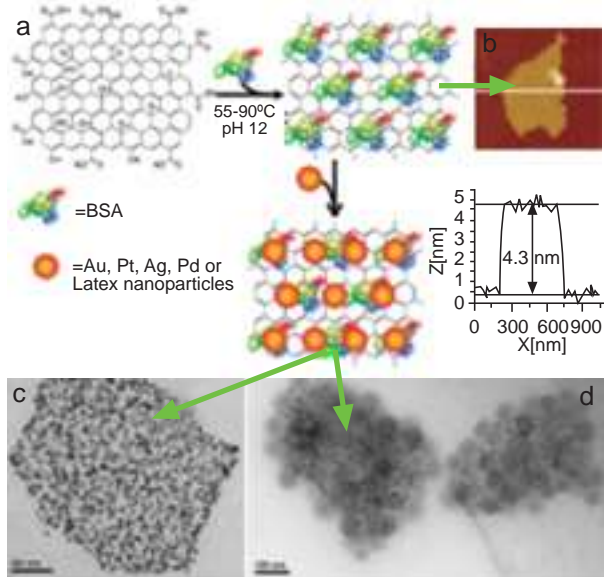


Figura 4. (a) Esquema del recubrimiento y reducción de óxido de grafeno con BSA, que lleva a una plataforma general para el ensamblaje de nanopartículas. (b) Imagen AFM de una lámina de óxido de grafeno reducido con BSA adsorbida y perfil de alturas a lo largo de la línea blanca, que muestra el incremento en altura de la nanolámina (~4 nm) en comparación con el grafeno pristino (<1 nm). (c,d) Imágenes TEM de láminas de óxido de grafeno reducido conjugadas con BSA y recubiertas con nanopartículas de oro (c) y látex y oro (d). Adaptado de la ref. 43.

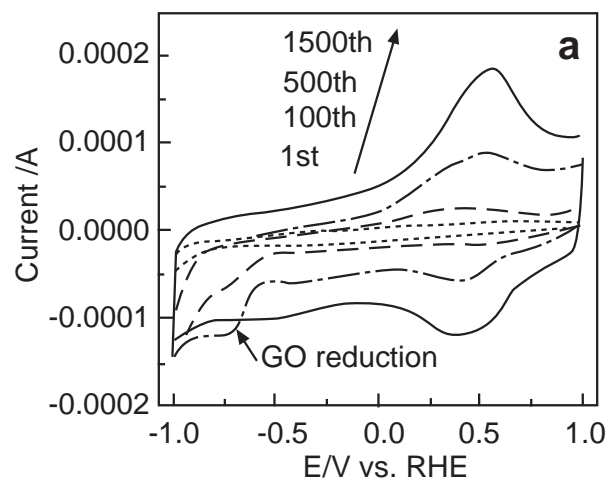
Un aspecto frecuentemente olvidado cuando se describen los resultados obtenidos con nuevos agentes reductores del óxido de grafeno es la comparación con el comportamiento de la hidracina, altamente eficaz. Esta cuestión ha sido analizada por Fernández-Merino et al. [27], que compararon la eficacia de cuatro agentes reductores distintos: hidracina, vitamina C, borohidruro de sodio y pirogalol) para la reducción de suspensiones acuosas

y orgánicas de óxido de grafeno. Se pudo concluir que solamente la vitamina C igualaba la eficacia de la hidracina como reductor. En cambio, el borohidruro de sodio y el pirogalol pudieron sólo eliminar una pequeña parte del oxígeno presente en las láminas de óxido de grafeno. Estas diferencias se reflejaron claramente en la conductividad eléctrica de las películas de papel de grafeno preparadas a partir de las suspensiones reducidas. La conductividad de las muestras obtenidas con borohidruro de sodio o pirogalol como reductores fue 1-3 órdenes de magnitud menor que la de las muestras equivalentes reducidas con hidracina o vitamina C, indicando que la conjugación electrónica fue restaurada más eficazmente en las últimas.

Cabe señalar finalmente que el mecanismo de reducción del óxido de grafeno con los reductores “verdes” indicados (vitamina C, sacáridos, BSA) está poco claro a pesar de los intentos realizados para racionalizarlo. En el caso de la vitamina C, se ha supuesto que los grupos hidroxilo y epoxi, que constituyen la gran mayoría de las funcionalidades oxigenadas presentes en el óxido de grafeno, se eliminan mediante un ataque nucleófilo en dos etapas (S_N2) seguido de la eliminación térmica de un intermedio de reacción [40]. El proceso conduciría a la eliminación de agua y convertiría a la molécula de vitamina C en su forma oxidada (ácido deshidroascórbico). Para alcanzar un conocimiento más profundo de este mecanismo se prevé que sea necesario recurrir a simulaciones teóricas, de modo similar a lo ya realizado en el caso de la reducción con hidracina [44,45].

Métodos de tipo electroquímico

Recientemente se ha propuesto la reducción electroquímica como método alternativo a los anteriores. Se trata de un procedimiento rápido, limpio y controlable, aunque con la limitación de conducir principalmente a películas sólidas como producto final, lo que limita las aplicaciones del producto en casos en que se necesite disponer de materiales bien dispersados. La reducción electroquímica de óxido de grafeno exfoliado se lleva a cabo típicamente en el electrodo de trabajo de una celda convencional de tres electrodos [46-49]. Es posible controlar la reacción in situ a partir del pico de reducción medido por voltametría cíclica (Fig. 5a). Las espectroscopías XPS y FTIR confirmaron la desoxigenación parcial del óxido de grafeno por reducción electroquímica; sin embargo, los resultados de espectroscopía Raman indican que el óxido de grafeno reducido posee un elevado número de defectos.



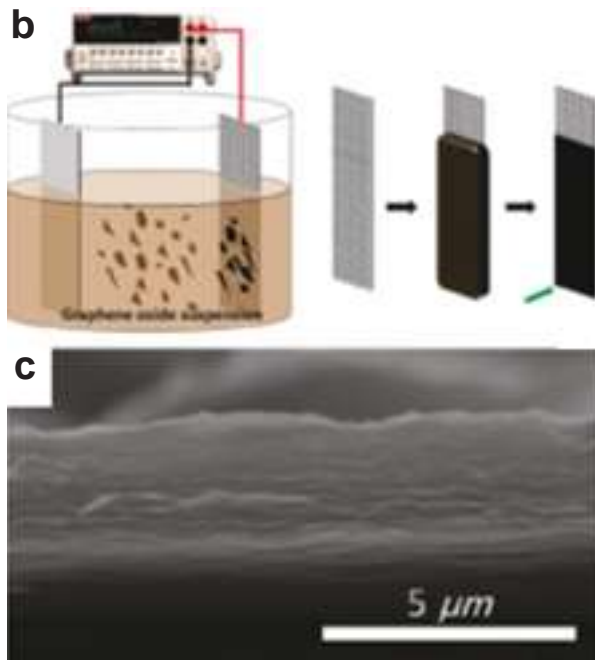


Figura 5. (a) Voltamogramas cíclicos correspondientes a la reducción electroquímica del óxido de grafeno en Na_2SO_4 0.1 M a 50 mV s^{-1} , que muestran un pico de reducción a $\sim -0.75 \text{ V}$, que primero aumenta y después disminuye (hasta desaparecer) al aumentar el número de ciclos. (b) Esquema del proceso EPD, y (c) imagen SEM de la sección transversal de la película de óxido de grafeno reducida y depositada electroquímicamente. Adaptado de las refs. 49 y 50.

También se ha descrito la fabricación de películas finas de óxido de grafeno reducido por un método de depósito electroforético (EPD) [50]. En este proceso, las láminas cargadas negativamente de óxido de grafeno en suspensión acuosa migran hacia el electrodo positivo de una celda EPD, formando una película fina que se reduce simultáneamente (Fig. 5b). Este procedimiento proporciona películas uniformes con espesores entre varios cientos de nanómetros y decenas de micras (Fig. 5c) en tiempos cortos (1-10 min). Un hecho inesperado es que las películas se desoxigenan en el electrodo positivo, que es donde tienen lugar las oxidaciones. Los autores propusieron una reacción

tipo Kolbe para explicar la oxidación y subsiguiente eliminación de grupos carboxilato de las láminas de óxido de grafeno. Sin embargo, no pudieron explicar la pérdida de los grupos epóxido, mucho más abundantes. Así pues, se necesita realizar más trabajo para alcanzar una comprensión de este proceso de reducción.

Resumen y conclusiones

En las secciones anteriores se han discutido algunas alternativas medioambientalmente aceptables desarrolladas recientemente (la mayoría de ellas durante el año 2010) para la preparación de grafeno a partir de óxido de grafeno. Además de constituir alternativas “verdes” al uso de productos químicos peligrosos, las estrategias desarrolladas ofrecen ventajas tales como versatilidad, procesabilidad del material en diferentes disolventes, o fácil escalado a nivel industrial.

Ahora bien, existen algunos aspectos de esta investigación que requieren ulterior atención. Uno de ellos corresponde a la eficacia última de los métodos de desoxigenación del óxido de grafeno. Idealmente, estos métodos deberán ser, al menos, tan eficientes como el de reducción con hidracina, al que se espera que lleguen a reemplazar. Ciertas propiedades del material final que son importantes para sus aplicaciones (por ejemplo, la conductividad eléctrica) son muy sensibles al grado de reducción alcanzado [21,27]. La Tabla 1 indica algunas características importantes de los grafenos preparados por los métodos “verdes” aquí analizados, en particular la frecuencia de la banda de absorción UV-vis y la relación atómica O/C determinada por XPS (que proporcionan una indicación del grado de reducción alcanzado), así como la conductividad eléctrica y la estabilidad de las suspensiones en varios disolventes. Se observan importantes diferencias entre los diferentes métodos que se pueden atribuir, al menos en parte, al hecho de que el grado de reducción alcanzado no está aún maximizado en muchos de los casos. Por tanto, en la actualidad todavía no se pueden hacer comparaciones concluyentes entre estos métodos en términos de eficacia para la desoxigenación.

Tabla1. Comparación de algunas características del grafeno reducido producido por desoxigenación de suspensiones de grafeno siguiendo diferentes métodos; como referencia, se incluyen también datos para la reducción con hidrazina. Los datos indicados corresponden al grado de reducción más elevado alcanzado con cada método en particular, medido por el desplazamiento gradual hacia el rojo de la banda de absorción UV-vis (231 nm para óxido de grafeno no reducido). Los datos entre paréntesis en la columna de “Relación atómica O/C” corresponden al óxido de grafeno de partida.

Método	Posición del pico de absorción UV-vis (nm)	Relación atómica O/C	Estabilidad en disolventes	Conductividad eléctrica (S/m)	Ref.
Hidracina	268	0.08 (0.43)	Estable en agua, DMF, NMP	9960	27
Medio fuertemente alcalino	Desconocida	Desconocida	Estable en medios fuertemente alcalinos	Desconocida	26
	258	0.32 (0.43)	Estable en medios fuertemente alcalinos	0.19	27
Hidrotérmico	254	0.15 (0.36)*	Estable en agua	Desconocida	32
Solvotérmico	Desconocida	0.09 (0.43)**	Estable en tetraetilenglicol y agua. Precipita en DMG, etanol, 1-butanol.	Desconocida	33
	Desconocida	0.21 (0.48)	Estable en DMAc	230	34
	Desconocida	0.22 (0.63)	Estable en DMAc	200	35
	Desconocida	0.12 (0.59)	Estable en PC	2100 (secado en vacío a 150°C)	51

Método	Posición del pico de absorción UV-vis (nm)	Relación atómica O/C	Estabilidad en disolventes	Conductividad eléctrica (S/m)	Ref.
Vitamina C	>264	Desconocida	Estable en agua	~800	39
	Desconocida	Desconocida	Estable en agua	14.1	40
	Desconocida	Desconocida	Dispersiones acuosas estabilizadas por el surfactante no-iónico Triton-X100	15x10 ²	41
	268	0.08 (0.43)	Estable en agua, DMF, NMP	7700	27
Sacarosa	261	Desconocida	Estable en agua	Desconocida	42
BSA	268	Desconocida	Estable en medios acuosos ácidos y básicos (precipita a pHs intermedios)	Desconocida	43
Aluminio en polvo	Desconocida	0.05 (0.33)	Desconocida	2.1x10 ³	52
Electroquímico	Desconocida	Desconocida	Sólido	Desconocida	46
	Desconocida	Desconocida	Precipita en agua	3.5x10 ³	48
	Desconocida	Desconocida	Sólido	Desconocida	49
	270***	0.04 (0.69)	Película sólida	8.5x10 ³	53
	Desconocida	Desconocida	Película sólida	1.43 x 10 ⁴ (con tratamiento térmico a 100 °C durante 60 min)	50

Tabla 1. Significado de los acrónimos:

DMF: N,N-dimetilformamida; NMP, N-metil-2-pirrolidona; PC: carbonato de propileno; DMAc: N,N-dimetilacetamida; BSA: albúmina de suero bovino.

*Estimada a partir de la relación molar de carbono sp² a carbono oxidado sp³, suponiendo una relación molar de 1 para el oxígeno y el carbono sp³ oxidado.

**Calculada a partir de los porcentajes atómicos de O (datos XPS) suponiendo que el O y el C son los únicos elementos presentes en el material no reducido y el reducido.

***Datos obtenidos para películas de diferente espesor en el rango de los nm (el resto de los valores corresponden a dispersiones en medios líquidos).

Agradecimientos

Los autores agradecen las subvenciones recibidas del MICINN (proyecto MAT2008-05700) y el PCTI del Principado de Asturias (proyecto IB09-151). M.J.F.-M. agradece al MICINN la concesión de una beca predoctoral. L.G. agradece al CSIC la concesión de un contrato postdoctoral (JAE-Doc).

Referencias

- Trabajo basado en el artículo de revisión: J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, J. Mater. Chem., 2011, 21, 298.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science, 2004, 306, 666.
- K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2005, 102, 10451.
- A. K. Geim, K. S. Novoselov, Nature Mater., 2007, 6, 183.
- A. K. Geim, Science, 2009, 324, 1530.
- X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, E. Y. Andrei, Nature, 2009, 462, 192.
- C. Lee, Q. Y. Li, W. Kalb, X. Z. Liu, H. Berger, R. W. Carpick, J. Hone, Science, 2010, 328, 76.
- C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, J. Mater. Chem., 2009, 19, 2457.
- C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 7752.
- M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, Chem. Rev., 2010, 110, 132.
- K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, J. Mater. Chem., 2010, 20, 2277.
- G. Eda, M. Chhowalla, Adv. Mater., 2010, 22, 2392.
- S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, J. Mater. Chem., 2006, 16, 155.
- S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Nature, 2006, 442, 282.
- S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Carbon, 2006, 44, 3342.
- B. C. Brodie, Ann. Chim. Phys., 1860, 59, 466.
- L. Staudenmaier, Ber. Deut. Chem. Ges., 1898, 31, 1481.
- W. Hummers, R. Offeman, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1339.
- D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 228.
- S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Carbon, 2007, 45, 1558.
- D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, Nature Nanotech., 2008, 3, 101.
- S. Park, R. S. Ruoff, Nature Nanotech., 2009, 4, 217.
- S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, R. S. Ruoff, Nano Lett., 2009, 9, 1593.
- S. Villar-Rodil, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, J. Mater. Chem., 2009, 19, 3591.
- E. W. Schmidt, Hydrazine and its derivatives, Wiley-Interscience, New York, 2001.
- X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang,

- F. Zhang, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4490.
- ²⁷ M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 6426.
- ²⁸ H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 8535.
- ²⁹ M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 4396.
- ³⁰ L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 11027.
- ³¹ Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Carbon*, 2010, 48, 2118.
- ³² Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, K. P. Loh, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 2950.
- ³³ A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 5004.
- ³⁴ W. Chen, L. Yan, *Nanoscale*, 2010, 2, 559.
- ³⁵ W. Chen, L. Yan, P. R. Bangal, *Carbon*, 2010, 48, 1146.
- ³⁶ G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 8192.
- ³⁷ Y. Si, E. T. Samulski, *Nano Lett.*, 2008, 8, 1679.
- ³⁸ H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1987.
- ³⁹ J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Chem. Comm.*, 2010, 46, 1112.
- ⁴⁰ J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 2213.
- ⁴¹ V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, S. K. Manohar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 2154.
- ⁴² C. Zhu, S. Gao, Y. Fang, S. Dong, *ACS Nano*, 2010, 4, 2429.
- ⁴³ J. Liu, S. Fu, B. Yuan, Y. Li, Z. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 7279.
- ⁴⁴ M. C. Kim, G. S. Hwang, R. S. Ruoff, *J. Chem. Phys.*, 2009, 131, 064704.
- ⁴⁵ X. Gao, J. Jang, S. Nagase, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 832.
- ⁴⁶ G. K. Ramesha, S. Sampath, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 7985.
- ⁴⁷ Z. Wang, Z. Zhou, J. Zhang, F. Boey, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 14071.
- ⁴⁸ H.-L. Guo, X. -F. Wang, Q.-Y. Qian, F.-B. Wang, X.-H. Xia, *ACS Nano*, 2009, 3, 2653.
- ⁴⁹ Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 743.
- ⁵⁰ S. J. An, Y. Zhu, S. H. Lee, M. D. Stoller, T. Emilsson, S. Park, A. Velamakanni, J. An, R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 1259.
- ⁵¹ Y. Zhu, M. D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R. D. Piner, D. Chen, R. S. Ruoff, *ACS Nano*, 2010, 4, 1227.
- ⁵² Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, B. Shao, *Carbon*, 2010, 48, 1670.
- ⁵³ M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 6116.

Síntesis de grafeno con altos rendimientos a partir de materiales nanométricos

H. Varela-Rizo¹, C. Merino², M. Terrones³ y I. Martín-Gullón¹

¹ Universidad de Alicante, ² Grupo Antolín-Ingeniería. ³ Shinshu University y Penn State University

El descubrimiento del grafeno y sus espectaculares propiedades han derivado en la necesidad de desarrollar técnicas que permitan producirlo de manera sencilla con alta calidad, altos rendimientos, a escala adecuada y precio razonable. Al margen de los procesos de síntesis de grafeno basados en métodos litográficos, deposición química de vapor (CVD) y exfoliación por cinta 'scotch', la forma más aceptable para llevar a cabo una producción industrial de grafenos está basada en los métodos químicos seguidos de exfoliación mediante procesos térmicos o ultrasónicos. La mayor confianza está depositada en métodos tradicionales (incluso centenarios), que utilizan grafito natural como materia prima, para intercalar oxisales en medio de ácidos fuertes que, en presencia de aire, descomponen, obteniendo un compuesto sólido intermedio denominado óxido de grafito (GO). Entre ellos destacan del de Brodie de 1860 (KClO₃ en HNO₃), el de Staudenmeier de 1898 (KClO₃ en H₂SO₄) y el de Hummers y Offemann de 1956 (KMnO₄ en H₂SO₄). En el GO, las láminas gráficas se corrugan debido a la alta oxidación (grupos epóxidos, hidróxilos y carboxílicos), separando las láminas, al menos, al doble de distancia, como puede observarse en la Figura 1, haciendo más fácil la posterior exfoliación por métodos térmicos, que, de hecho, fue la base de los grafitos expandidos (Figura 2).

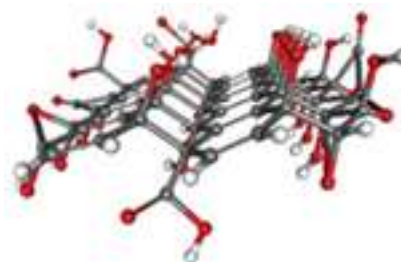


Figura 1. Modelo de estructura de GO.



Figura 2. Grafito expandido.

Tras el auge de los Grafenos, se han propuesto variantes al proceso de exfoliación del GO para la obtención de capas monoatómicas, siendo del mayor interés el proceso de exfoliación en vía líquida mediante procesos ultrasónicos, obteniendo óxido de 'grafeno' en suspensión. De esta forma, hay planos individuales y libres en suspensión, debido a las interacciones electrostáticas entre las funcionalidades oxigenadas y el disolvente. Pueden reducirse los óxidos de grafeno en solución mediante hidracina [1], pero los monoplanos dejan de ser estables, se aglomeran, y precipitan, dejando de haber monocapas dispersas. Es, por tanto, aconsejable la síntesis de óxido de grafeno en suspensión, y si se desean grafenos orientados sobre un sustrato, depositar los óxidos, eliminar el disolvente y posteriormente reducir.

Sin embargo, dado que se parte de grafito natural que tiene muchos planos iniciales, el rendimiento de monoláminas individuales de óxido de grafeno es bajo, y la separación de las láminas de grafeno individuales de nanoplanos de varias (o muchas) láminas por ultracentrifugación es muy complicada y costosa. De lo anterior se deduce que una materia prima inicial con pocas capas gráficas mejoraría el rendimiento.

En los dos últimos años, se han publicado un conjunto de trabajos que emplean nanotubos de carbono como materia prima inicial, con resultados que demuestran que son precursores excelentes para obtener GNPs con altos rendimientos [2]. Kosynkin y col. [3] han presentado un proceso de oxidación química, basado en el método de Hummers y Offemann para producir nanoribbons de grafeno por corte y desenrollamiento de las capas de nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs son sus siglas en inglés). Puede verse en la Figura 3 un esquema muy ilustrativo del mecanismo, donde la abertura se inicia por una reacción en cadena de oxidación con $KMnO_4$, dando resultados satisfactorios (Figura 4). El resto de métodos publicados que también parten de MWCNTs [4] no son tan fácilmente escalables como el desarrollado por Kosynkin.

De forma casi paralela, en el Departamento de Ing. Química de la Universidad de Alicante en el marco del proyecto de investigación Iberoeka NANOINTERPOL en colaboración con Grupo Antolin-Ingeniería, S.A. se comenzó a trabajar con nanofibras de carbono (CNF) tipo 'helical-ribbon' como precursor, que se diferencian de los MWCNTs en la orientación de las láminas de grafeno respecto al eje. Las CNFs helical-ribbon están formadas por una cinta o ribbon gráfica enrollada a lo largo del eje componiendo una espiral continua [5], formándose, así, filamentos de unos 60 nm de diámetro medio. Estudios de microscopía electrónica de transmisión de CNFs helical-ribbon permitieron comprobar que la cinta está compuesta por aproximadamente 5 láminas de grafeno apiladas (Figura 5). Esta estructura, con número limitado de láminas, las hace, a priori, más atractivas que el grafito en bulto o los MWCNTs como material de partida para la obtención de nano

placas de óxidos de grafeno (GONPs son sus siglas en Inglés), como así se ha obtenido en los resultados.

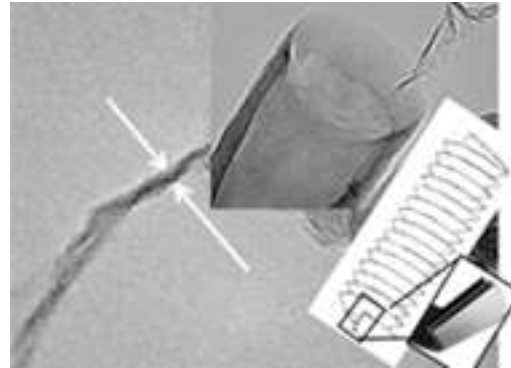


Figura 5. Estructura de la GANF y su espiral

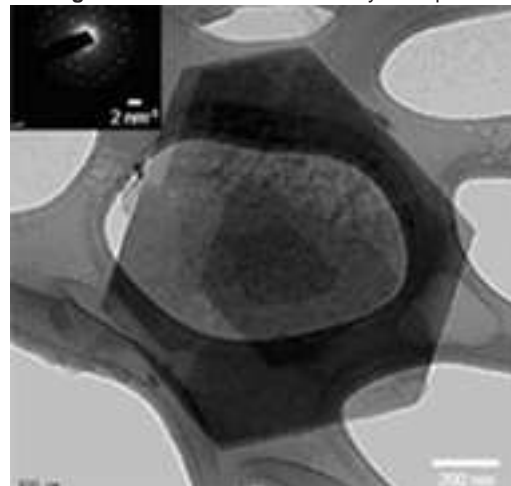


Figura 6. Plano de grafeno a partir de GANF

Se ha realizado un estudio completo de obtención de óxido de grafeno, y posterior exfoliación mecánica con ultrasonidos a partir de CNFs helical-ribbons, MWCNTs y grafito natural, variando las condiciones de reacción [6]. Tanto los MWCNTs, como las CNFs helical-ribbon dieron suspensiones totalmente estables, a diferencia del grafito en bulto. Respecto a la calidad cristalina y a la facilidad de exfoliación, los mejores resultados corresponden a las CNFs helical-ribbon. La Figura 6 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de una nanoplaca de óxido de grafeno obtenida, acompañada de su patrón de difracción de electrones, en el que se aprecia la simetría hexagonal rotacional esperada en el grafeno o en una estructura en perfecto apilamiento AB. Esto demuestra la alta calidad cristalina de los GONPs que se pueden generar a partir de las CNFs helical-ribbon. Una exploración en AFM dio una altura 1.7 nm, que se asocia a grafeno oxidado hidratado.

Las evidencias anteriores apuntan que las nanofibras de carbono helical-ribbon son una materia prima óptima para la obtención de grafeno de alta calidad cristalina, de una forma sencilla y económica, además escalable a tamaño industrial.

Referencias

¹ Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA,

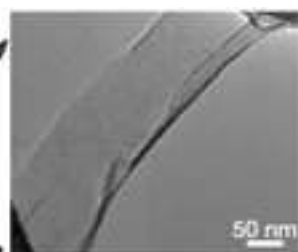
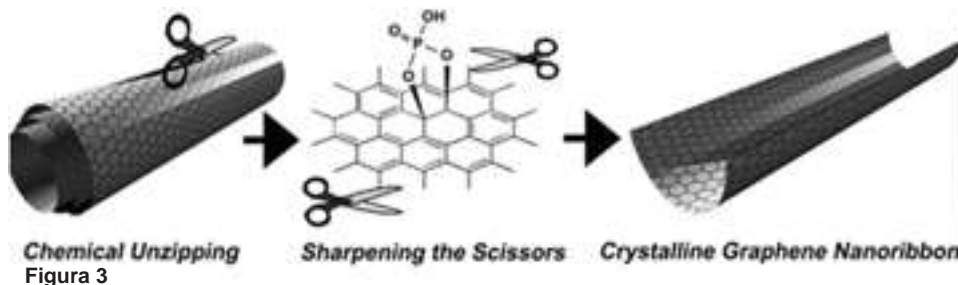


Figura 4

Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST and Ruoff RS. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007. 45(7): p. 1558-1565.

² Terrones M. Materials science: Nanotubes unzipped. *Nature*, 2009. 458(7240): p. 845-846.

³ Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK and Tour JM. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 2009. 458(7240): p. 872-876.

⁴ Terrones M. Sharpening the Chemical Scissors to

Unzip Carbon Nanotubes: Crystalline Graphene Nanoribbons. *ACS Nano*, 2010. 4(4): p. 1775-1781.

⁵ Vera-Agullo J, Varela-Rizo H, Conesa JA, Almansa C, Merino C and Martin-Gullon I. Evidence for growth mechanism and helix-spiral cone structure of stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon*, 2007. 45(14): p. 2751-2758.

⁶ Varela-Rizo H, Rodriguez-Pastor I, Merino C and Martin-Gullon I. Highly crystalline graphene oxide nano-platelets produced from helical-ribbon carbon nanofibers. *Carbon*, 2010. 48(12): p. 3640-3643.

Defectos en grafeno y nanolistones grafiticos

S. Vega-Díaz¹, F. Tristán-López¹, R. Cruz-Silva¹, M. Terrones^{1,2}

¹Research Center for Exotic Nanocarbons (JST), Shinshu University, Wakasato 4-17-1, Nagano 380-8553, Japan

²Department of Physics and Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802-6300, USA

Los defectos tienen un rol crucial en las propiedades de los cristales y de las nanoestructuras, incluyendo los sistemas grafiticos. Los sistemas análogos al grafeno son tan versátiles que pueden dar lugar a diferentes clases de defectos que pueden cambiar completamente tanto su estructura como sus propiedades fisicoquímicas. En específico, aquellos defectos que ocasionan cambios en la estructura pueden también ocasionar cambios en la topología o en la curvatura del sistema. Sin embargo, es muy difícil identificar con precisión y cuantificar adecuadamente el tipo de defectos contenidos en materiales grafiticos, y hasta la fecha los investigadores no han sido capaces de distinguirlos sistemáticamente. Dependiendo de la naturaleza de la superficie (con o sin defectos), la actividad química del grafeno puede ser muy diferente. Por ejemplo, la inclusión de doce pentágonos en una hoja grafitica puede formar un Fullerenó y así, la hoja se curva y carece de bordes reactivos. Esta estructura esférica presenta una superficie electronegativa la cual resulta en una química muy rica. (H.W. Kroto, 1985) Del mismo modo, la presencia de heptágonos y octágonos puede producir materiales similares a las Schwarzitas o redes mesoporosas grafiticas en donde pueden llevarse a cabo diferentes tipos de reacciones. (M.S. Dresselhaus, 1996) La inclusión de las vacancias también altera las propiedades fisicoquímicas de los sistemas grafiticos produciendo sistemas "antídoto". (K.M. Kadish, 2000) Para los nanolistones grafiticos, los defectos más comunes son: vacancias, pares heptágono-pentágono (transformaciones del tipo Thrown-Stone-Wales), dobleces e intersticiales. Mientras los pares heptágono-pentágono y los dobleces preservan la conectividad de la red hexagonal del nanolistón, los intersticiales y las vacancias no la preservan. Ciertamente, un reto para el futuro es utilizar los defectos para diseñar nuevos nanolistones grafiticos con capacidad para detectar diferentes tipos de moléculas o con el fin de anclar cadenas específicas de polímeros para fabricar compósitos más estables y en donde las nanoestructuras se encuentra bien dispersas.

En general, los defectos dentro de las estructuras grafiticas pueden clasificarse en cinco diferentes grupos [Ver Figura 1]:

1. Defectos estructurales, relacionados con las imperfecciones que alteran significativamente la curvatura de los arreglos hexagonales de carbono. Estos defectos son ocasionados usualmente por la

presencia de anillos no-hexagonales, tales como pentágonos, heptágonos u octágonos, y rodeados por anillos hexagonales. Por ejemplo, si uno o varios pentágonos se encuentran embebidos en el arreglo del grafeno, se obtienen nanoconos con diferentes ángulos. Un ángulo de 30° en un nanotubo doblado, podría también explicarse por la presencia de un pentágono en un lado del tubo y un heptágono en el lado opuesto [Ver Figura 1(a)]. La reactividad de los pentágonos, heptágonos u octágonos con moléculas donadoras oceptoras específicas tiene aún que determinarse desde los puntos de vista teórico o experimental. Pero al parecer, los pentágonos se comportan como aceptores y los heptágonos como donadores de electrones.

2. Rotaciones de enlace o límites de grano, que ocurren en las superficies de grafeno, y que no resultan en distorsiones grandes de la curvatura de la hoja grafitica. En particular, estos defectos podrían ser pares 5-7-7-5 embebidos en la red hexagonal o defectos Thrown-Stone-Wales (TSW) (A. Hirsch, 2005), (H.W. Kroto, 1988) que podrían ser creados al rotar 90° un enlace carbono-carbono dentro en un arreglo de cuatro hexágonos vecinos, resultando así en la formación de dos pentágonos y dos heptágonos. [Ver Figura 1(b) y Figura 1(f)] (Ugarte, 1992), (A. Chuvilin, 2010). Desde el punto de vista teórico, se ha propuesto que sistemas planos bidimensionales y similares al grafeno, que contienen pentágonos, hexágonos y heptágonos en arreglos periódicos, sean llamados Haekelitas, los cuales a su vez son metálicos. (H. Terrones, 2000) Nanolistones elaborados a partir de Haekelitas pueden ser considerados como nano-arquitecturas hipotéticas con propiedades fascinantes que pueden encontrar aplicación en electrónica, pero más trabajo teórico-experimental tiene que ser llevado a cabo. Pares pentágono-heptágono aislados pueden introducirse también para formar límites granulares en grafeno (P.A. Thrown, 1969) o en un nanolistón grafitico, de tal manera que se cambia la terminación del borde y con ello las propiedades electrónicas, formando así un nanolistón grafitico híbrido. [Figura 1(g)] Estos nanolistones híbridos presentan un comportamiento semimetálico en ausencia de un campo eléctrico, y puede usarse para transportar electrones con un tipo de spin; lo que puede considerarse un avance en dispositivos espintrónicos. (A.R. Botello-Méndez, 2009) Es importante señalar que las propiedades electrónicas y químicas de los pares 5-7 o 5-7-7-5 son diferentes de los defectos estructurales y su reactividad e identificación

necesitan ser investigadas teóricamente y experimentalmente. Recientemente, Zettl y colaboradores fueron capaces de observar defectos TSW y 5-7 directamente en superficies aisladas de grafeno usando un microscopio de transmisión de electrones con corrección de aberraciones esféricas [Figura 1(b), ver también el material suplementario de S.G. Louie, 2009].

3. Defectos inducidos por el dopaje, que tienen su origen en átomos sustitucionales diferentes al carbono y que son embebidos en la red gráfica [Figura 1(c)]. En este caso, se ha demostrado que los átomos de boro y nitrógeno (muy similares en tamaño a los átomos de carbono) pueden introducirse en la red hexagonal de carbono con hibridación sp^2 . Con ambos dopantes, la reactividad de la superficie de grafeno se incrementa, en un caso debido al hecho de que el N tiene un electrón más que el C, y en el otro porque el B tiene un electrón menos que el C. Por lo tanto, este tipo de defectos pueden ser utilizados para regular el tipo de conducción en materiales similares al grafeno, desde el transporte tipo n (dopado sustitucional con N) hasta la conducción de tipo p (átomos de boro sustitucionales en la red) (M. Terrones, 2004). Estudios recientes han demostrado que otros elementos como el P, S, Si y pares heteroatómicos de P y N pueden también introducirse en la red hexagonal del carbono (J. Campos-Delgado, 2010); (E. Cruz-Silva, 2009); (M. Terrones, 2009); (J.M. Romo-Herrera, 2009); (L. Novotny, 2008) Por lo tanto, la inserción de átomos diferentes al carbono en materiales similares al grafeno pueden modificar la reactividad química y el transporte electrónico de las capas y trabajo de investigación adicional debe realizarse en esta línea. (L. Novotny, 2008)

4. Defectos diferentes a la hibridación sp^2 ocasionados por la presencia de átomos de carbono altamente reactivos, como son los enlaces "libres", cadenas lineales de carbono, intersticiales (átomos libres atrapados entre los SWCNTs o entre las láminas de grafeno), bordes (nanotubos abiertos), átomos adyacentes y vacancias. [Figura 1(d)] Estos defectos se visualizan usualmente a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM son sus siglas en Inglés), cuando los átomos adsorbidos en estos sitios reactivos son

removidos por un haz de electrones altamente energéticos. Se ha demostrado que la creación de estos defectos puede promover la formación de uniones covalentes (M. Terrones, 2002) y promover la coalescencia de los nanotubos adyacentes. (M. Terrones, 2000). Sin embargo, para los nanoliones gráficos, la dinámica de estos defectos no se ha investigado y se requiere más trabajo de investigación en esta dirección

5. Plegado de hojas de grafeno (formación de dobleces), que pueden ser inducidos por calentamientos térmicos a altas temperaturas en hojas adyacentes de grafeno [Figura 1(e)]. Estos tipos de "dobles" se han observado frecuentemente después del tratamiento térmico a 1500°C , (Z. Liu, 2009), (H. Murayama, 1990), (J. Campos-Delgado, 2009), (M. Endo, 2003), pero su reactividad química y propiedades electrónicas no se han investigado en detalle. En la química de los fullerenos, el principal tipo de defectos es estructural, el cual consiste en la presencia de anillos pentagonales que inducen una molécula con elevada curvatura y reactividad por la mezcla de los orbitales π y σ . En la química de los nanotubos, estos defectos estructurales ocurren principalmente en las tapas (donde se localizan los pentágonos que inducen curvatura). Nanotubos estrechos y altamente curvados (usualmente $<1\text{nm}$ de diámetro) deberían ser también más reactivos por la deformación de los orbitales p_z . En muestras de nanotubos de una capa altamente cristalinos, las tapas son una porción muy pequeña de la estructura y otras áreas altamente curvadas no se encuentran presentes dado que los nanotubos usualmente tienen diámetros mayores a 1 nm. Por lo tanto, la química del grafeno y los nanotubos requieren un mejor entendimiento de los defectos mencionados anteriormente, para inducir y controlar interacciones covalentes (o π - π) más fuertes (o más débiles) con otras moléculas, átomos o clústeres.

Debe resaltarse que el doblado puede inducirse deliberadamente en el grafeno. Bao y colaboradores han reportado el doblez controlado de hojas de grafeno suspendidas (W. Bao, 2009). Li y colaboradores (Z. Li, 2009), también han reportado la formación deliberada de ondulaciones en hojuelas de grafeno depositadas sobre poli-metacrilato de

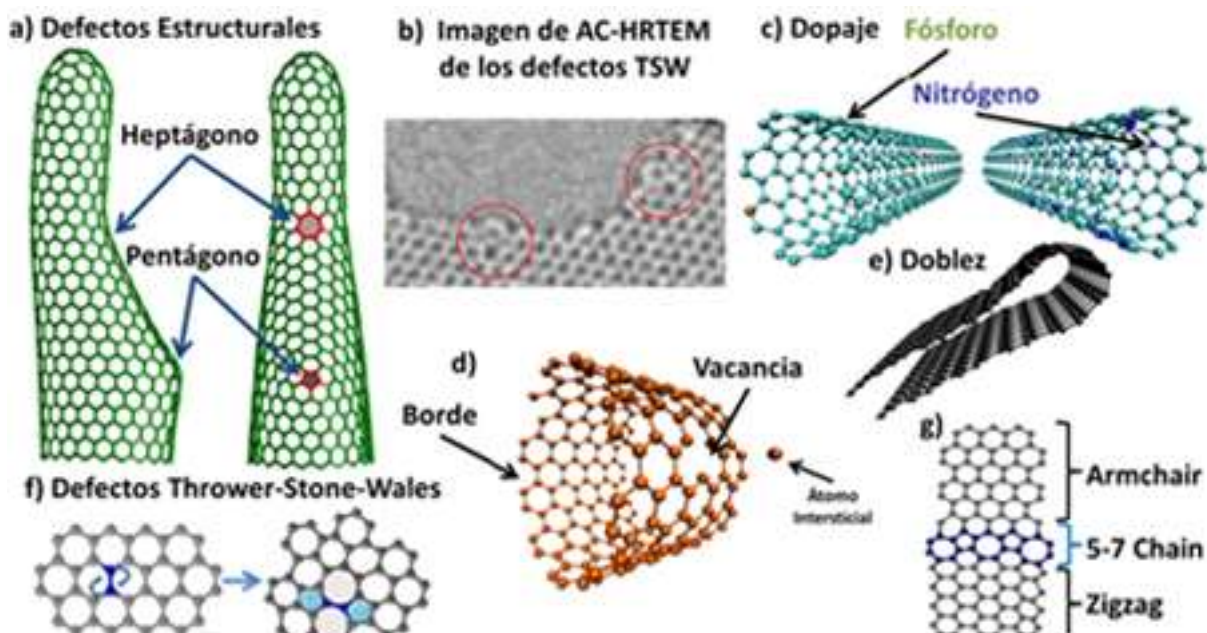


Figura 1. Diferentes defectos que se presentan en las nanoestructuras de carbono (a) defectos estructurales, (b) Imagen de AC-HRTEM que ilustra los defectos TSW, (c) dopaje con diferentes átomos, (d) defectos del tipo Throwing-Stone-Wales, (e) modelo molecular que ilustra el arreglo de los defectos pentágono-heptágono en un nanolion de grafeno.

metilo (PMMA). Calentando por encima de la temperatura de transición vítrea del PMMA, y seguido de un enfriamiento súbito durante el cual el polímero se encoge más que el grafeno, y los esfuerzos ocasionan rizos sinusoidales periódicos en los bordes de las hojas de grafeno. La espectroscopía Raman muestra un corrimiento al azul consistente con el estrés de compresión en la hoja de grafeno. Los autores reportan también que este proceso puede conducir al doblez de las hojuelas de grafeno en un grafeno de pocas capas, pero desafortunadamente éste no parece ser un proceso controlado. Es muy posible que en un futuro muy próximo, otras técnicas de procesamiento aparezcan en la literatura ampliando la posibilidad de controlar el doblez y la ondulación de los nanolistones.

En los párrafos anteriores se han descrito los diferentes tipos de defectos en estructuras gráficas que incluyen grafeno, nanotubos y fullerenos. Estos defectos afectan significativamente sus propiedades físico-químicas. En la actualidad, es importante determinar la naturaleza de los defectos en estas estructuras y cuantificarlos. Sin embargo, técnicas de caracterización y protocolos de identificación deben de ser desarrollados, y aún queda mucho trabajo teórico-experimental por llevar a cabo. La combinación de espectroscopía Raman, HRTEM, SEM, XPS y TGA pueden ser una ruta para detectar y cuantificar diferentes defectos, pero más investigación multidisciplinar tiene que ser llevada a cabo.

Bibliografía

- 1 A. Chuvilin U. Kaiser, E. Bichoutskaia, N.A. Besley, A.N. Khlobystov [Journal] // Nat Chem. - 2010. - Vol. 2(6). - p. 450.
- 2 A. Hirsch M. Brettreich [Journal] // Fullerenes / ed. Wiley-VCH. - 2005.
- 3 A.R. Botello-Méndez F. López-Urías, E. Cruz-Silva, B.G. Sumpter, V. Meunier, M. Terrones, H. Terrones [Journal] // Phys. Stat. Solidi (RRL)-Rapid Res. Lett. - 2009. - Vol. 3. - p. 181.
- 4 E. Cruz-Silva F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, B.G. Sumpter, H. Terrones, J.C. Charlier, V. Meunier, M. Terrones [Journal] // ACS Nano . - 2009. - Vol. 3. - p. 19131.
- 5 H. Murayama T. Maeda [Journal] // Nature. - 1990. - Vol. 345. - p. 791.
- 6 H. Terrones M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.C. Charlier, P.M. Ajayan [Journal] // Phys. Rev Lett.. - 2000. - Vol. 84. - p. 1716.
- 7 H.W. Kroto J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley [Journal] // Nature. - 1985. - Vol. 318. - p. 162.
- 8 H.W. Kroto K. McKay [Journal] // Nature . - 1988. - Vol. 331. - p. 328.
- 9 J. Campos-Delgado I.O. Maciel, D.A. Cullen, D.J. Smith, A. Jorio, M.A. Pimenta, H. Terrones, M. Terrones [Journal] // ACS Nano. - 2010. - Vol. 4. - p. 16962.
- 10 J. Campos-Delgado Y. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gómez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R. Shull, M.S. Dresselhaus, M. Terrones [Journal] // Chem. Phys. Lett.. - 2009. - Vol. 469. - p. 177.
- 11 J.M. Romo-Herrera D.A. Cullen, E. Cruz-Silva, D. Ramírez, B.G. Sumpter, V. Meunier, H. Terrones, D.J. Smith, M. Terrones [Journal] // Adv. Funct. Mater.. - 2009. - Vol. 19. - p. 11939.
- 12 K.M. Kadish R.S. Ruoff [Journal] // Fullerenes / ed. Wiley-IEEE. - 2000.
- 13 L. Novotny A. Jorio, I.O. Maciel, N. Anderson, M.A. Pimenta, A. Hartschuh, H. Qian, M. Terrones, H. Terrones, J. Campos-Delgado, A.M. Rao [Journal] // Nat. Mat.. - 2008. - Vol. 7. - p. 878.
- 14 M. Endo B.J. Lee, Y.A. Kim, Y.J. Kim, H. Muramatsu, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones, M.S. Dresselhaus [Journal] // New J. Phys.. - 2003. - Vol. 5. - p. 1211.
- 15 M. Terrones A. Jorio, I.O. Maciel, J. Campos-Delgado, E. Cruz-Silva, M.A. Pimenta, B.G. Sumpter, V. Meunier, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, H. Terrones [Journal] // Nano Lett.. - 2009. - Vol. 9. - p. 22672.
- 16 M. Terrones F. Barnhart, N. Grobert, J.C. Charlier, H. Terrones, P.M. Ajayan [Journal] // Phys. Rev. Lett.. - 2002. - Vol. 89. - p. 075505.
- 17 M. Terrones H. Terrones, F. Barnhart, J.C. Charlier, P.M. Ajayan [Journal] // Science. - 2000. - Vol. 288. - p. 12269.
- 18 M. Terrones H. Terrones, F. Barnhart, J.C. Charlier, P.M. Ajayan [Journal] // Science . - 2000. - Vol. 288. - p. 12269.
- 19 M.S. Dresselhaus G. Dresselhaus, P.C. Eklund Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications [Journal] // Academic Press. - 1996.
- 20 M. Terrones, A. Jorio, M. Endo, A. Rao, Y. Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J. Charlier, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus [Journal] // Mater. Today . - 2004. - Vol. 7. - p. 30.
- 21 P.A. Thrower [Journal] // Chem. Phys. Carbon. - 1969. - Vol. 5. - p. 217.
- 22 S.G. Louie A. Zettl, C.O. Girit, J.C. Meyer, R. Erni, M.D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C. Park, M.F. Crommie, M.L. Cohen [Journal] // Science. - 2009. - Vol. 323. - p. 17058.
- 23 Ugarte D. [Journal] // Nature. - 1992. - Vol. 353. - p. 707.
- 24 W. Bao F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C.N.Lau [Journal] // Nat. Nanotechnol. . - 2009. - Vol. 4. - p. 562.
- 25 Z. Li Z. Cheng, R. Wang, Q. Li, Y. Fang,9 (2009) [Journal] // Nano Lett. . - 2009. - Vol. 9. - p. 35992.
- 26 Z. Liu K. Suenaga, P.J.F. Harris, S. Iijima [Journal] // Phys. Rev. Lett. . - 2009. - Vol. 102. - p. 015501.

Socios Protectores del Grupo Español del Carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem



TECNOLAB

TECNOLOGÍA DE VACÍO S.L.