

Del carbón activo al grafeno: Evolución de los materiales de carbono

R. Moliner

Grupo de Conversión de Combustibles. ICB-CSIC

rmoliner@icb.csic.es

Abstract

Carbon materials are known since prehistory and since then, they have continuously evolved to provide solutions to the technological needs that have emerged in every age, although it has been in the last 25 years when they have experienced a more intense development. In this article the most relevant materials and the applications that boosted their development are briefly summarized.

Resumen

Los materiales de carbono son conocidos desde épocas prehistóricas y desde entonces no han dejado de evolucionar para adaptarse y dar soluciones a las necesidades tecnológicas que han ido surgiendo en cada época, si bien ha sido en los últimos 25 años cuando han experimentado un desarrollo más intenso. En el presente artículo se muestra, de forma muy sucinta, cuáles han sido los materiales más relevantes para esta evolución y que aplicaciones han impulsado su desarrollo.

1. El Carbono y sus Formas Alotrópicas

El Carbono es el elemento número seis de la Tabla Periódica de Elementos. Su estructura electrónica: $1s^2 2s^2 2p^2$ le confiere propiedades químicas excepcionales ya que mediante la formación de orbitales híbridos sp , sp^2 y sp^3 , puede formar moléculas con enlaces sencillos, dobles y triples, lo que no sucede con ningún otro elemento. Ello explica su existencia en hasta cinco formas alotrópicas: grafito, diamante, fullerenos, nanotubos y carbinos, cada una de ellas con propiedades extremadamente diferentes. Así, mientras el diamante, con una hibridación en cuatro orbitales sp^3 , es extremadamente duro y raya a la mayor parte de los materiales, el grafito, con una hibridación de tres orbitales sp^2 planos más un orbital p perpendicular a este plano, se exfolia con suma facilidad, lo que le convierte en un excelente lubricante. Una descripción detallada de la estructura del grafito puede encontrarse en [1]. Esta configuración, que denominaremos grafitica, es la más habitual en los materiales de carbono, si bien existe una enorme diversidad en el tamaño de los dominios cristalinos grafiticos, es decir, de la extensión las capas grafiticas y del número de capas.

2. Materiales de Carbono. Definición y Propiedades

No existe una definición homologada internacionalmente de los materiales de carbono. De acuerdo con Harry Marsh, Edward Heinz y Francisco Rodríguez-Reinoso, autores de una de las obras de referencia en este campo [2], son sólidos con alto contenido en carbono y con una estructura no-grafítica, es decir, sin un ordenamiento cristalino de amplio rango, si bien pueden existir ordenamientos cristalinos de corto rango que presenten desviaciones en las distancias interatómicas y en los ángulos de

enlace con respecto a las del grafito. En base a esta definición, en lo que sigue no se considerarán materiales de carbono el diamante y el grafito, tanto natural como sintético. Dada la indeterminación en la definición de los materiales de carbono, los valores de las propiedades con las que habitualmente se les caracteriza: Textura, Química Superficial y Conductividad Eléctrica, varían en órdenes de magnitud de un material a otro.

3. Materiales de Carbono más relevantes

Los materiales de carbono se han utilizado desde la más remota antigüedad y su desarrollo ha sido consecuencia de la aparición de nuevas aplicaciones, que requerían nuevas propiedades. En esta sección describiremos someramente los más relevantes y las aplicaciones para las que se han desarrollado. La revisión no pretende ser exhaustiva ya que, en particular tras la aparición de los materiales de carbono sintéticos, el número y tipos de los mismos ha crecido enormemente, si bien muchos de ellos no han alcanzado todavía una escala comercial.

3.1 Carbones Activos

El material de carbono más antiguo del que se tiene conocimiento es el "carbón vegetal", que se utilizó ya para pintar en la Edad de Piedra, y que se obtenía mediante combustión incompleta de materias lignocelulósicas vegetales. En la actualidad los denominados **carbones activados** se obtienen mediante un primer tratamiento térmico en atmósfera inerte de materiales con alto contenido en carbono, seguido de un proceso de gasificación parcial con vapor de agua o dióxido de carbono para modificar su porosidad. Las materias primas más utilizadas son de origen vegetal: madera, cáscaras, huesos, si bien también pueden utilizarse también coques de petróleo, carbones de bajo rango y turbas. La utilización de diferentes tratamientos térmicos y atmósferas reactivas permite diseñar, dentro de un orden, sus características. El uso más habitual de estos materiales es como adsorbente para la purificación de productos en la industria farmacéutica, alimentaria y de agua potable por lo que sus propiedades más importantes son las Texturales (Porosidad y Área Superficial) y la Química Superficial. En cuanto a la primera, aunque, en general, pueden presentar los tres tipos de porosidad: Macroporos (>50 nm), Mesoporos (2-50 nm) y Microporos (<2 nm), la presencia de una desarrollada micro-porosidad les da una elevada Área Superficial (> 1000 m²/g). Esta microporosidad es consecuencia del reducido tamaño y el bajo ordenamiento de los dominios grafiticos que los componen por lo que carecen de Conductividad Eléctrica.

En cuanto a la Química Superficial, depende esencialmente de los grupos superficiales por lo que puede variarse prácticamente a voluntad, desde un carácter básico a un carácter ácido mediante los tratamientos adecuados.

3.2 Negros de Carbono. NC

Los Negros de Carbono son materiales coloidales compuestos por agregación de esferas nanométricas. Los primeros negros de carbono provenían de la carbonilla desprendida por las lámparas de aceites y grasas vegetales. Actualmente se fabrican industrialmente mediante termólisis de hidrocarburos líquidos o gaseosos en atmósfera reductora a muy alta temperatura. Debido a ello, son muy inertes, lo que les hace idóneos como carga en la práctica totalidad de los materiales compuestos que requieren elevada resistencia a la corrosión tales como neumáticos, plásticos y recubrimientos. Debido a ello, se requiere que tengan una elevada dispersabilidad en las diversas matrices por lo que sus principales propiedades son: tamaño de partícula (10-100nm), forma y tamaño de los agregados, química superficial y porosidad.

Debido a la alta temperatura utilizada en su obtención, el tamaño de los dominios grafénicos es mayor que en los carbones activados por lo que tienen menor porosidad y área superficial (40-140 m²/g) y pueden presentar conductividad eléctrica dependiendo de la forma y propiedades de los agregados. A diferencia de los carbones activos, en los que sus propiedades dependen de la porosidad intra-particular, en los negros de carbono, dependen de las distancias inter-particulares.

3.3 Carbonos Sintéticos Mesoporosos. CSM

Como se ha visto, tanto los Carbones Activos como los Negros de Carbono se obtienen mediante el reagrupamiento de los átomos de carbono presentes en una materia prima. En este apartado describiremos Carbonos Sintéticos, es decir materiales de carbono formados por macromoléculas no poliméricas sintetizadas a partir de moléculas más simples. Este proceso sintético permite diseñar en mayor medida sus características y propiedades. Los CSM se desarrollaron para cubrir aplicaciones que no cubrían adecuadamente los CA y los NC. Una de estas aplicaciones es su utilización como soportes de catalizadores, lo que requería una textura predominantemente mesoporosa que facilitase los procesos de transferencia de masa y una química superficial que pudiese modificarse con facilidad.

Posteriormente, con objeto de utilizar los catalizadores en dispositivos y reacciones de naturaleza electroquímica, se hizo necesario dotarles también de conductividad eléctrica. Esta propiedad no solo depende de la estructura gráfica del material a nivel molecular sino que también depende, y en gran medida, del grado de entrecruzamiento de la red de agregados que se forma. Distinguiremos por ello dos grandes familias: Los CSM Globulares, en los que las unidades de la red son esferoidales y los CSM Filamentosos en las que son filamentosas. En este segundo caso, se favorece el entrecruzamiento en la estructura reticular y, por tanto, su conductividad eléctrica es mayor. Hay que hacer notar, no obstante, que la conductividad eléctrica de ambos tipos de CSM puede mejorarse posteriormente mediante los tratamientos de grafitización adecuados. Entre los primeros destacan los Xerogeles de Carbono, CXG, y los Carbonos Ordenados Mesoporosos, OMC, y entre los segundos las Nano-Fibras, CNF.

3.3.1 Xerogeles de Carbono. CXG

Los Xerogeles de Carbono están formados por nanopartículas esferoidales interconectadas, que dan lugar a una estructura reticular. El proceso de síntesis es laborioso y se compone de cinco etapas [3]: i) Adición. En ella se mezclan las moléculas sencillas que darán lugar a las macromoléculas, junto con un catalizador de adición. Uno de los CXG más utilizado es el generado por par Resorcinol/Formaldehído, catalizado con carbonato sódico. En función de las proporciones entre estos tres componentes, se puede llegar a CXG con propiedades muy diversas. ii) Gelificación. La mezcla se deja durante un periodo de tiempo variable (24-120 h) a una temperatura controlada (25°C-85°C) para que se produzca la reacción de gelificación. Estos parámetros también afectan a las características del producto final. iii) Substitución del disolvente. En esta etapa, el agua se sustituye por acetona para favorecer el desarrollo de la porosidad (3 días). iv) Secado. El secado es una de las etapas más delicadas y de ella depende en gran medida la porosidad y la estabilidad del CXG. Pueden utilizarse distintos tiempos, temperaturas y presión. v) Carbonización. Finalmente, el producto seco se somete a carbonización a alta temperatura (800°C) en atmósfera inerte durante varias horas con objeto de darle resistencia química y dotarle de conductividad eléctrica.

Los CXG presentan una elevada porosidad (>80%), elevada Área superficial (100-800 m²g⁻¹), elevado volumen de poros (0,1-2,0 cm³g⁻¹) y una conductividad eléctrica, que si bien no es muy elevada, es adecuada para su utilización en electrocatalisis. Todas estas propiedades los convierten en materiales de altas prestaciones, si bien su escalado industrial es complicado, dado lo prolijo de su obtención por lo que su uso a nivel comercial es reducido.

3.3.2 Carbonos Ordenados Mesoporosos. OMC

Los Carbonos Mesoporosos Ordenados se denominan así por el elevado orden de su estructura porosa. Ello se consigue mediante el uso de un proceso de nano-moldeo inverso. El proceso es análogo al descrito para los CXG pero utilizando un nano-molde inorgánico, en general de sílice, sobre el que se impregna el precursor de carbono. Mediante la posterior eliminación de la sílice se obtiene un "negativo" del molde de sílice, que es el que realmente genera el ordenamiento poroso [4].

Los OMC tienen una elevada área superficial, elevado volumen de poros y una estructura mesoporosa altamente ordenada y reproducible, si bien tienen una baja conductividad eléctrica. Si se les somete a un proceso de grafitización a 1500°C, ésta aumenta considerablemente.

3.3.3 CSM Filamentosos. Nanofibras de Carbono. CNF

Los CSM filamentosos son carbones mesoporosos en los que las unidades que forman la red macroscópica son de morfología filamentosa. Ello se consigue generalmente depositando de forma ordenada átomos de carbono procedentes de la descomposición del precursor de carbono sobre partículas metálicas, Ni, Fe, Co y Mo son los más utilizados, que actúan de catalizador de descomposición del promotor y de la ordenación de los átomos de carbono generados. Como precursores

de carbono los más utilizados son metano, etileno y acetileno. El proceso de obtención es muy versátil, de modo que en función del metal elegido como catalizador, el tamaño de la partícula, la temperatura, el precursor carbonoso y la atmósfera reactiva, podemos variar las características del material obtenido.

Las propiedades de las CNF vienen definidas esencialmente por el número de capas gráficas apiladas y por el ángulo que forman respecto al eje de la fibra. Cuando el ángulo es mayor que cero, las CNF se denominan "fishbone" mientras que si es cero, es decir, las capas son paralelas al eje, se denominan "parallel". En este último caso, a diferencia de las primeras, se genera un "hueco" interior, por lo que en muchas ocasiones se confunden con los "nanotubos".

Utilizando catalizadores de Ni, que son los más activos en la descomposición del precursor de carbono, el proceso puede llevarse a cabo a la temperatura de 600°C, a la cual las partículas de Ni conservan su morfología cúbica y se producen principalmente CNF fishbone. Si aumentamos la temperatura, la partícula se deforma y el ángulo de las capas disminuye, de modo que las fibras evolucionan hacia las paralelas, si bien se obtienen mezclas muy heterogéneas [5].

3. 4. Nanotubos de Carbono. CNT

No hay una definición precisa para los nanotubos de carbono. La forma más visual de describirlos, y que dio origen a su catalogación como forma alotrópica, es la de una capa gráfica enrollada alrededor de un eje paralelo a dicha capa. Ello genera un hueco interior, dándole aspecto de tubo, lo que dio origen a su nombre. Si solamente existe una capa gráfica, de denominan "Single Wall", SWCNT, mientras que si son varias, de se denominan "Multi Wall", MWCNT. Esta disposición de las capas gráficas les confiere extraordinarias propiedades tanto mecánicas como eléctricas, si bien hay que decir que las propiedades de un nanotubo son prácticamente imposibles de transferir a nivel macroscópico, lo que ha limitado enormemente su utilización como material y hoy en día puede decirse que no han cumplido con las grandes expectativas que despertaron en la década de los 90, cuando empezaron a conocerse y a estudiarse sus propiedades .

A la vista de lo anterior, se concluye que los MWCNT son, en cierto modo, una forma particular de CSM Filamentosos "parallel" en los que el número de capas es muy pequeño y por ello, el diámetro del hueco interior está próximo al de la pared exterior, lo que hace que la relación entre el diámetro externo y el interno sea próximo a uno, a diferencia de las fibras "parallel, en las que es bastante superior. Esta similitud entre las CNF y los CNT hizo que los métodos para la producción de CNT, que inicialmente se basaron en la exfoliación de grafito a muy alta temperatura mediante arco eléctrico, se aproximasen a los utilizados para producir CNF paralelas. Para ello se utilizan catalizadores de Fe-Mo, que pueden utilizarse a temperaturas más elevadas (750°C-800°C) sin deformación y atmósferas con baja concentración en el precursor de carbono, lo que mejora el crecimiento ordenado de las capas gráficas y por tanto la calidad del nanotubo obtenido [6]. Hay que hacer notar que mediante este

proceso se obtienen MWCNT, es decir, no puede utilizarse para producir SWCNT, que requieren de procedimientos específicos de difícil escalado. Dado que los MWCNT cubren adecuadamente las exigencias de muchas de las aplicaciones de estos materiales, en particular la carga de materiales compuestos y su uso para electrodos en aplicaciones electroquímicas, esta vía de producción es la única que se ha escalado a nivel industrial.

3.5 Grafenos

El Grafeno ha sido la última forma alotrópica del carbono en ser descubierta, ya que su existencia data oficialmente del año 2004, año en el que Andre Geim y Konstantin Novoselov profesor y alumno doctorado de la Universidad de Manchester aislaron las primeras muestras de grafeno a partir de grafito mediante un proceso de exfoliación mecánica, hecho por el que recibieron el Premio Nobel de Física en 2010. Geim y Novoselov extrajeron el grafeno de un trozo de grafito, como el que se encuentra en cualquier mina de lápiz, utilizando una cinta adhesiva que les permitió extraer una lámina de un solo átomo de carbono.

El grafeno se ha definido como el alótropo 2D del Carbono, ya que es en esencia una capa gráfica de grafito, que como ya hemos visto, tiene todos los átomos en un mismo plano, y que se conocía ya desde la década de 1930. El hecho de que se le considere una nueva forma alotrópica se debe a que Geim y Novoselov aislaron y caracterizar una de estas capas. El grafeno puro consistiría, por tanto, en capas gráficas suficientemente distantes unas de otras como para que no existiese interacción entre ellas. Estas capas gráficas aisladas tendrían propiedades extraordinarias:

- Movilidades de carga muy altas: $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (T_{amb})
- Alta conductividad térmica: $4000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Transparente: absorbe 2,3% luz visible
- Flexible
- Resistente: Módulo de Young =1TPa
- Impermeabilidad

Sin embargo, su propia naturaleza ha hecho imposible hasta el día de hoy disponer de cantidades utilizables de este material sin tenerlo soportado sobre otro, por lo que sus propiedades teóricas no han podido ser aprovechadas todavía. En la actualidad los grafenos se manejan en dos formas de presentación: "soportado" y "granel" y se están utilizando ya en diversas aplicaciones. Las dos formas de presentación mencionadas se derivan de las dos vías de producción que se utilizan:

- Deposición mediante CVD de átomos de carbono provenientes de la descomposición de un precursor sobre un soporte adecuado
- Exfoliación de las capas gráficas pre-existentes en materiales gráfiticos

La primera de las vías conduce a grafenos soportados y es análoga a la descrita para la formación de nanofibras, sin más que disponer las partículas metálicas que catalizan la descomposición del precursor en una sola capa. En la práctica lo que se utiliza es una lámina metálica muy fina, en general de Cu. No obstante, para su utilización en la mayoría de

las aplicaciones, esta capa grafénica debe ser transferida a otros soportes más adecuados, lo que se hace mediante las tecnologías denominadas “roll to roll”, que en ocasiones requiere de varias etapas de transferencia hasta llegar al soporte deseado. Lo prolijo del proceso encarece enormemente el producto por lo que sólo se utiliza cuando se requieren grafenos muy puros para aplicaciones de alto valor añadido como se dan en los sectores de la electrónica, la fotónica y la optoelectrónica.

La segunda vía, denominada vía líquida o vía química, conduce a grafenos de mucha peor calidad, formando agregados granulares análogos a los descritos para los CSM, cuyas unidades consisten en nanodominios con unas pocas (<5) capas grafénicas, que presentan, además, defectos en la estructura hexagonal de carbonos. Como contrapartida, se pueden obtener con facilidad cantidades a escala comercial a unos precios competitivos con otros materiales de carbono.

La materia prima más utilizada como precursor es el grafito natural, si bien se ha descrito la utilización de nanofibras de carbono, [7], lo que abre un campo muy interesante desde el punto de vista del abastecimiento ya que el mercado del grafito natural está totalmente controlado por China e India. Además, dado que las CNF pueden obtenerse fácilmente a partir de metano, el cual, a su vez, puede obtenerse de forma renovable a partir de biomasa vía descomposición anaeróbica, se abre la posibilidad de producir grafenos de forma sostenible, lo que representa un gran valor añadido si, como se prevé, se utiliza de forma masiva en la producción de baterías de Ión Litio.

3.6 Carbonos Dopados

Se entiende por Carbonos Dopados, carbonos en los que se han introducido heteroátomos en la estructura grafénica. El heteroátomo más utilizado es el Nitrógeno, si bien también se han descrito carbonos dopados con S, P y B. El propósito del dopado es mejorar la actividad y durabilidad de los catalizadores, y, en último término, utilizarlos como catalizadores libres de metales del grupo del Platino, PGM en reacciones electrocatalíticas, en particular la Reacción de Reducción del Oxígeno, ORR y la Reacción de Evolución del Oxígeno, OER, que son las reacciones que tienen lugar en dispositivos electroquímicos de gran interés como son las Pilas de Combustible, los Electrolizadores PEM y las Baterías Metal-Aire [8]

3.7 Carbonos Compuestos

Como su nombre indica, son materiales compuestos por dos o más materiales de carbono los descritos. La finalidad de su síntesis es generar materiales que reúnan las propiedades de cada uno de sus componentes. Así, por ejemplo, un material compuesto por CXG y CNF, presenta la alta superficie y porosidad de los CXG y la elevada conductividad de las CNF [9]

3.8 Carbonos “decorados”

Estos materiales han sido los últimos en llegar al amplísimo repertorio de materiales de carbono por lo que ni siquiera se ha acuñado un término en español para su denominación, utilizándose la traducción literal del término inglés “decorated”. Son carbonos

a los que se añade, mediante recubrimiento, deposición, etc, otro material no carbonoso con el objetivo de dotar al nuevo material de las propiedades de ambos componentes. Se han desarrollado principalmente para mejorar las propiedades de los carbonos que se utilizan en electrodos de baterías y supercondensadores, si bien se ha descrito su uso también como catalizadores. Algunos ejemplos son; C-Si, C-S, C-Oxidos Metálicos, C-Sulfuros Metálicos [10].

4. Conclusiones

Los materiales de carbono han mostrado ser uno de los materiales más capaces de proporcionar soluciones a los retos tecnológicos que han ido surgiendo en la Historia de la Humanidad. Su evolución y desarrollo ha sido paralelo a la aparición de nuevas necesidades que requerían nuevas propiedades. En la actualidad, la investigación en este campo es una de las más potentes, lo que permite prever un desarrollo aún mayor de los mismos en los próximos años, confirmando su presencia en campos tan diversos como la Industria Química, la Construcción, y las Aplicaciones Energéticas.

5. Referencias

- [1] <http://nanoprobes.aist-nt.com/apps/HOPG%20info.htm>
- [2] Introduction to Carbon Technologies. Harry Marsh; Edward Heinz; Francisco Rodríguez Reinoso. Publicaciones de la Universidad de Alicante. 1997. ISBN: 84-7908-317-4
- [3] Alegre C., Gálvez M.E., Moliner, R., Baglio V., Aricò A.S., Lázaro M.J. Towards an optimal synthesis route for the preparation of highly mesoporous carbon xerogel-supported Pt catalysts for the oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 147, 5 April 2014, Pages 947-957
- [4] Lázaro M.J., Calvillo L., Bordejé E.G., Moliner R., Juan R., C.R. Ruiz C.R. functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template. *Microporous and Mesoporous Materials* Volume 103, Issues 1–3, 20 June 2007, Pages 158–165
- [5] de Llobet S., Pinilla J.L., Moliner R., Suelves I. Evolución con temperatura. Effect of the synthesis conditions of Ni/Al₂O₃ catalysts on the biogas decomposition to produce H₂-rich gas and carbon nanofibers. *Applied Catalysis. B, Environmental*. 2015, 165, 457–465
- [6] Torres D., Pinilla J.L., Lázaro M. J., Moliner R., Suelves I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe–Mo catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 39, Issue 8, 6 March 2014, Pages 3698–3709
- [7] Torres, D., Pinilla, J.L., Moliner, R., Suelves, I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 2015. 81 (1), pp. 405-417
- [8] Alegre C, Sebastián D., Gálvez M.E., Moliner R., Lázaro M.J. Sulfurized carbon xerogels as Pt support with enhanced activity for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 192, September 05, 2016, Pages 260-267
- [9] Sebastián D., Alegre C., Gálvez M.E, Moliner R., Lázaro M.J., Aricò A.S., Baglio V. Towards new generation fuel cell electrocatalysts based on xerogel–nanofiber carbon composites. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 13713-13722. DOI: 10.1039/C4TA02108H
- [10] Pinilla J.L., Purón H., Torres D., de Llobet S., Moliner R., Suelves I., Millán M. Carbon nanofibres coated with Ni decorated MoS₂ nanosheets as catalyst for vacuum residue hydroprocessing. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149 (2014) 357 - 365.