

Nuevas formas nanoscópicas de carbono. Propiedades y usos

Autores: Roberto Martín-Virginia Ruiz - Germán Cabañero - Hans J. Grande - Ibon Odriozola
CIDETEC-IK4, Centro de Tecnologías Electroquímicas

INTRODUCCIÓN

El carbono es un elemento excepcional debido a que puede generar diferentes alótropos en su forma pura. Se encuentra en la naturaleza de forma relativamente abundante en forma de carbón o como grafito natural, y mucho menos abundante con estructura de diamante. Por otra parte, se obtiene fácilmente de la pirólisis de hidrocarburos tales como resinas y breas, y puede ser depositado desde la fase de vapor tras el “cracking” de gases ricos en hidrocarburos. En cada una de sus formas alotrópicas, el carbono tiene características absolutamente únicas. A modo de ejemplo, el diamante posee la conductividad térmica más elevada conocida por el hombre, mientras que el grafito posee una anisotropía extrema en las energías de enlace de su red cristalina, generando propiedades físicas anisotrópicas (las propiedades varían según la dirección en que son examinadas). Ambas cualidades resultan del diferente tipo y nivel de cristalinidad, así como del tipo de hibridación de los átomos de carbono que componen las diferentes formas alotrópicas de este elemento. Más allá de las diferencias encontradas, resultan sorprendentes las propiedades que presentan diversas estructuras de tamaño nanométrico formadas exclusivamente por carbono.

Desde el descubrimiento de algunos de los alótropos del carbono como el grafeno, el fullereno C_{60} y los nanotubos de carbono, el estudio

de las propiedades y aplicaciones de las formas “nano-alotrópicas” del carbono se ha convertido, desde los años 80, en un activo campo de investigación.

1. FORMAS NANOSCÓPICAS DE CARBONO CON HIBRIDACIÓN SP^3

1.2 NANOESPUMA DE CARBONO

La nanoespuma de carbono (“carbon nanofoam” o CNF) se puede considerar como un material compuesto por una red de nanotubos de carbono interconectados, dando lugar a una estructura muy porosa y esponjosa. Este tipo de material se obtuvo por primera vez disparando un LASER de elevada potencia sobre un electrodo de carbón vítreo en una cámara de Argón. La elevada energía de estos disparos eleva la temperatura del electrodo hasta los 10.000 °C produciendo la vaporización de los átomos de carbono, que se recombinan por deposición química de vapor (CVD) en una forma alotrópica

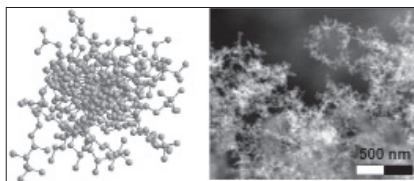


Fig. 1: a) Simulación de la estructura de la nano espuma de carbono - b) imagen de microscopia de una muestra magnética de nanoespuma de carbono (imagen adaptada de la ref. 1).

intermedia entre el grafito (sp^2) y el diamante (sp^3), generando estas espumas.

En la Figura 1 se muestran un esquema de la estructura de la nanoespuma de carbono y una micrografía del material obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Algunas de sus propiedades más interesantes son su baja densidad, de unos 2 mg cm^{-3} y su elevada superficie específica, que oscila entre los 300-400 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, lo que lo convierte en un material ideal como soporte catalítico. Aunque la síntesis típica de estas estructuras carbonosas se lleva a cabo usando materiales mesoporosos como agentes directores de estructura, se ha descrito la síntesis de CNF utilizando tensioactivos, eliminando así la necesidad de un molde sólido mesoestructurado. Los catalizadores metálicos sintetizados con este material muestran una excelente estabilidad mecánica y térmica. Utilizando este material como soporte se previene con éxito la aglomeración, el crecimiento de partícula y la oxidación indeseadas del metal soportado, de modo que se consigue un catalizador reutilizable.

Otra de las propiedades más destacables y que lo hace único entre los materiales formados únicamente de carbono es que, incluso a temperatura ambiente, estas nanoespumas poseen propiedades ferromagnéticas, comportándose como un imán.

A diferencia de los aerogeles de carbono, que son altamente conductores, la nanoespuma de carbono es semiconductor por lo que encuentra aplicaciones en el campo de la electrónica, del almacenamiento de energía así como en electroquímica.

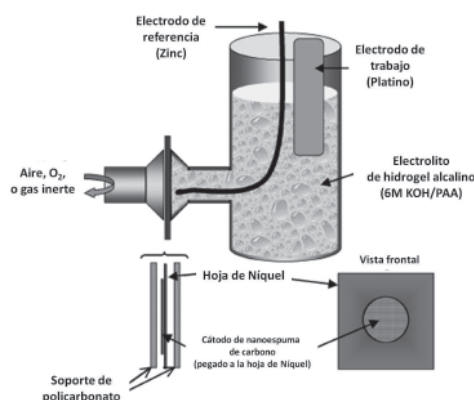


Fig. 2: Diagrama del montaje de una celda utilizada para testear la reducción electroquímica de O₂ usando electrodos basados en nanoespuma de carbono.

Existen estudios en los que las propiedades de la nanoespuma de carbono se ven potenciadas aditivando ciertos componentes como por ejemplo nanopartículas de óxido de hierro (magnetita ó FeO_x). Los resultados de medidas electroquímicas preliminares utilizando un material compuesto por FeO_x y CNF muestran reacciones de pseudocapacitancia faradaica, es decir, incrementan la capacidad de almacenamiento de carga propia de las CNF en medios electrolíticos acuosos.

El campo de las nanoespumas y aerogeles de carbono está muy poco desarrollado, siendo previsible que surjan numerosas investigaciones que profundicen los estudios de las propiedades y aplicaciones de este material.

1.3 NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE

La primera descripción de las nanopartículas de diamante se remonta a los años 60 y fue realizada por investigadores rusos, que exploraban la composición de los residuos de detonaciones de explosivos en recipientes cerrados. Esta investigación, relacionada con el campo militar, permaneció encubierta durante muchos años, y solamente a finales de los 80 una comunidad de científicos más amplia mostraba interés por este material. Las nanopartículas de diamante más comúnmente utilizadas en la actualidad, se obtienen mediante detonación

y consisten generalmente en partículas monodispersas con un tamaño que oscila entre 7-10 nm.

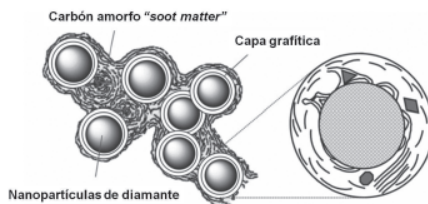


Fig. 3: Modelo de la posible estructura y aglomeración de nanopartículas de diamante obtenidas mediante detonación.

Existen multitud de estudios que describen películas de diamante nanocristalino que presentan propiedades químicas, mecánicas, y electrónicas especiales, que permiten usos muy diversos de este material que varían desde la catálisis a las bioaplicaciones. Un electrodo nano-estructurado de diamante puede utilizarse para optimizar las interacciones electroquímicas-redox entre el Citocromo C (una proteína pequeña que funciona como transportador electrónico en las

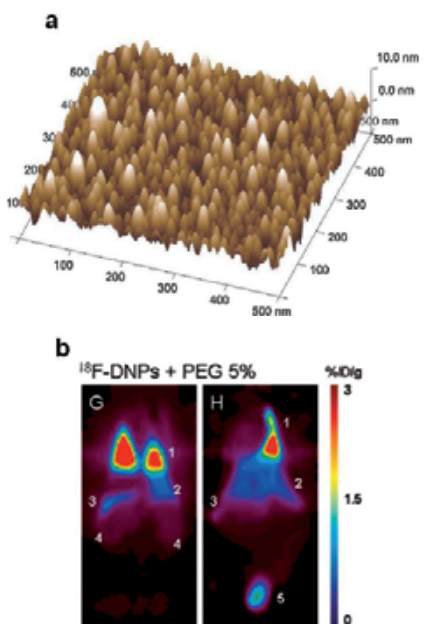


Fig. 4: a) Estudio de la topografía del electrodo nanoestructurado de diamante utilizado como transductor; b) Tomografía de emisión de positrones que muestra la bioacumulación de nanopartículas de diamante con marcaje radiactivo en los diferentes órganos de un ratón de laboratorio.

mitocondrias) y el transductor de diamante (ver Figura 4a).

La Figura 4b muestra una imagen obtenida mediante tomografía axial computerizada de emisión de positrones (PET-TAC), donde puede observarse como nanopartículas de diamante con marcaje radiactivo de ¹⁹F, se bioacumulan de forma preferencial en los diferentes órganos de un ratón de laboratorio. La imagen indica que las nanopartículas tienden a bioacumularse mayoritariamente en los pulmones (color rojo).

2. FORMAS NANOSCÓPICAS DE CARBONO CON HIBRIDACIÓN INTERMEDIA SP³-SP²

2.1 FULLERENOS

Los fullerenos (o fulerenos) son "moléculas" de carbono con una estructura y propiedades fascinantes. Los fullerenos son la tercera forma más estable del carbono, tras el diamante y el grafito. Este material se volvió muy popular entre los químicos, tanto por su belleza estructural como por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos, ya que se presenta en forma de esferas o elipsoides.

Los fullerenos son "moléculas" grandes esféricas. La más común es la molécula de C₆₀, pero existe una gran variedad que abarca desde el C₇₀, C₇₆, C₈₄ hasta el fullereno C₅₄₀ (figura 5). La propiedad más importante del fullereno C₆₀ es su alta simetría.

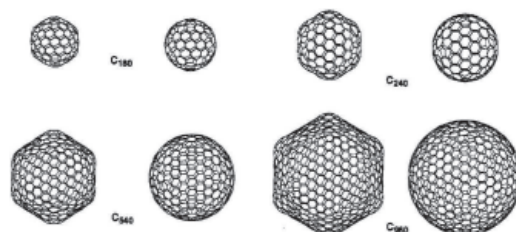


Fig. 5: Representación de las estructuras de algunos componentes de la familia de los fulleroideos. La obtención de estas "macromoléculas" se complica a medida que se incrementa el número de carbonos que las componen.

Los polímeros son, sin duda, unos de los materiales que han encontrado una mayor conjugación con los fullerenos debido a sus múltiples propiedades, así como también por su fácil procesabilidad y manejo. Gracias a la incorporación de fullerenos en los polímeros, se consiguen propiedades ópticas y electro-activas. Esto podría tener aplicación sobre todo en recubrimiento de superficies, dispositivos conductores y en la creación de nuevas redes moleculares.

Sin embargo, la aplicación más generalizada de los fullerenos hoy en día se basa en su utilización como aceptor electrónico en distintos sistemas redox y su posterior implementación en dispositivos fotovoltaicos. De esta forma se intenta imitar el proceso de la fotosíntesis utilizado por la naturaleza y que convierte la energía luminosa en energía química. En ese proceso, se genera una cascada de acontecimientos muy eficientes y de corto alcance, en los que tiene lugar la transferencia de energía y de electrones entre los receptores luminosos (cromóforos), que actúan como donadores electrónicos hacia los pigmentos orgánicos del aceptor.

Teniendo en cuenta el sistema redox necesario para llevar a cabo esta transformación de energía, se ha construido una celda solar formada por películas finas de mezclas de compuestos que consistían en derivados catiónicos de fullerenos y un derivado aniónico comercial de una porfirina. Con ello se han conseguido fases fotoactivas de alta calidad y gran robustez.

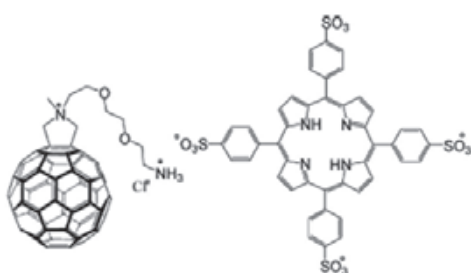


Fig. 6: Estructuras químicas del fullereno y de la porfirina con los que se pueden construir films o películas fotoactivas. A la derecha puede observarse la generación de fotocorriente de dichos films bajo iluminación solar.

En la Figura 6 se puede observar que la celda construida con estos materiales es capaz de generar fotocorriente durante varios ciclos sin perder eficiencia.

Desde hace más de una década hasta nuestros días, la fabricación de dispositivos fotovoltaicos funcionales es un foco muy activo y se llevan a cabo intensos estudios en la química y la física de fullerenos.

2.2 NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono (NTC) fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima, un ingeniero japonés de la empresa NEC. Están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito. Pueden estar cerrados en los extremos por media esfera de fullereno, o estar abiertos. Pueden ser de pared simple (una sola lámina enrollada) o de pared múltiple (varias láminas concéntricas enrolladas).

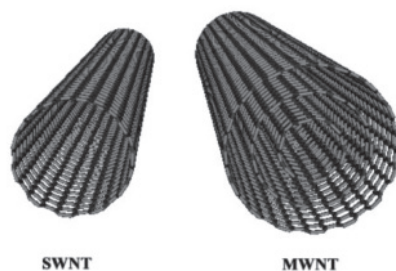
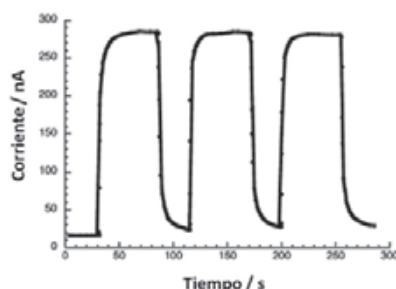


Fig. 7: Representación de las estructuras químicas de los nanotubos de carbono de pared simple SWNT (Single Walled Nano Tubes) y los nanotubos de carbono de pared múltiple MWNT (Multi Walled Nano Tubes).



Los nanotubos de carbono tienen propiedades muy interesantes. Para empezar, muestran una relación longitud/diámetro muy elevada, debido a que su diámetro es del orden de los nanómetros y la longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros. Tienen interesantes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que les capacitan para ser utilizados en multitud de aplicaciones.

Debido a estas propiedades se propusieron algunas de las aplicaciones iniciales utilizando nanotubos de carbono como puntas de STM (*Scanning Tunneling Microscopy* o Microscopía de Efecto Túnel), como componentes en celdas solares, como adsorbentes en dispositivos de almacenamiento de hidrógeno o como fase activa de diversos dispositivos electroluminiscentes (como las pantallas basadas en emisión de partículas).

Algunas de las aplicaciones más interesantes, relacionadas con este material, que se han desarrollado con éxito se deben a su propiedad como emisores de campo. La emisión de campo es una forma de arrancar electrones de un sólido mediante la aplicación de un campo eléctrico suficientemente fuerte. Se puede construir un **FET** (*Field Effect Transistor* o transistor de efecto campo) nanométrico colocando un nanotubo semiconductor entre dos electrodos metálicos que harían de fuente y colector (Figura 8).

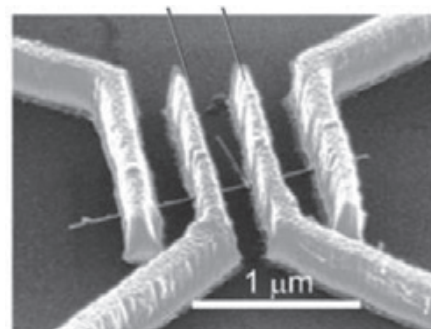


Fig. 8: Transistor de efecto de campo (FET) construido con un nanotubo de carbono de pared múltiple (MWNT). Los electrodos que soportan el nanotubo son de oro.

PROPIEDAD	NANOTUBOS	EN COMPARACIÓN
DENSIDAD	1,33 a 1,44 g/cm ³	El aluminio: 2,7 g/cm ³
RESISTENCIA A LA TRACCIÓN	45x10 ⁹ pascal	Aleaciones de acero de alta resistencia < 2x10 ⁹ pascal
ELASTICIDAD	Se pueden doblar hasta grandes ángulos y recuperarse sin sufrir daño	Los metales y las fibras de carbono se rompen o no recuperan su forma original tan rápidamente
CONDUCTIVIDAD	Estimada en 10 ⁹ A/cm ²	Los hilos de cobre se funden a un millón de A/cm ² aproximadamente.
EMISIÓN DE CAMPO	Pueden activar fósforos a un voltaje de 1 a 3 V con una micra de separación entre electrodos	Las puntas de molibdeno necesitan campos de 50 a 100 V por micra y tienen períodos de vida muy limitados
TRANSMISIÓN DE CALOR	6000 W/m °K	El diamante casi puro transmite 3320 W/m °K
ESTABILIDAD TÉRMICA	Estables hasta 2800 °C en vacío y 750 °C en el aire	Los filamentos metálicos en microchips se funden de 600 a 1000 °C

Tabla 1: Comparativa de las propiedades de los SWNT con las propiedades de materiales comunes.

El flujo de electrones pasaría a través del nanotubo, y se controlaría aplicando los voltajes adecuados a un tercer electrodo situado cerca de él, la puerta, que produciría el campo eléctrico responsable de controlar la conductividad del nanotubo. Un FET construido de esta manera puede funcionar a temperatura ambiente de forma muy parecida a los fabricados con silicio. Sin embargo, debido a su pequeño tamaño consume mucha menos energía.

Por otro lado, las peculiares propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono son las que han permitido utilizarlos en aplicaciones electrónicas. La tendencia actual en electrónica es la miniaturización de los dispositivos para mejorar las prestaciones: aumento de velocidad, densidad y eficiencia. La implementación de nanotubos de carbono se ha ensayado en algunos dispositivos como nanocircuitos, interconectores o nanocables, diodos, transistores e incluso interruptores de tamaño nanométrico.

Para conseguir una producción industrial de dichos dispositivos es necesario aún un importante avance

en los métodos de crecimiento de los nanotubos, así como en la capacidad de hacerlos crecer directamente encima de diferentes materiales, como el silicio monocristalino, con orientaciones, formas y tamaños adecuados.

3. FORMAS NANOSCÓPICAS DE CARBONO CON HIBRIDACIÓN SP²

3.1 GRAFENO

El grafeno es una forma alotrópica del carbono que consiste en una estructura hexagonal plana (de panal de abeja) formada por átomos de carbono unidos por enlaces covalentes, que se forman mediante la hibridación sp² de los mismos. Aunque se conoce su estructura desde 1930, el Premio Nobel de Física de 2010 fue otorgado a Andre Geim y Konstantin Novoselov por sus revolucionarios descubrimientos sobre este material bidimensional. Las potenciales aplicaciones del grafeno en las nuevas tecnologías han suscitado un gran interés, promoviendo un esfuerzo en investigación similar al que se desarrolló en la época del

silicio, cuando se inició la revolución de la tecnología.

Debido a sus propiedades físico-químicas, la implementación del grafeno en la sustitución o mejora de algunas tecnologías ya está siendo estudiada.

La elevada relación área / volumen que presenta este material, conlleva a que una de las aplicaciones más relevantes del mismo se encuentre en el almacenamiento de gases. Se están estudiando algunos materiales basados en grafeno como posibles candidatos en el almacenamiento de hidrógeno, incluso a temperatura ambiente.

Una de las aplicaciones actuales del grafeno bicapa deriva de su capacidad para absorber moléculas gaseosas modificando su conductividad eléctrica. En la Figura 9 se muestra un sensor de gases construido con una lámina de grafeno.

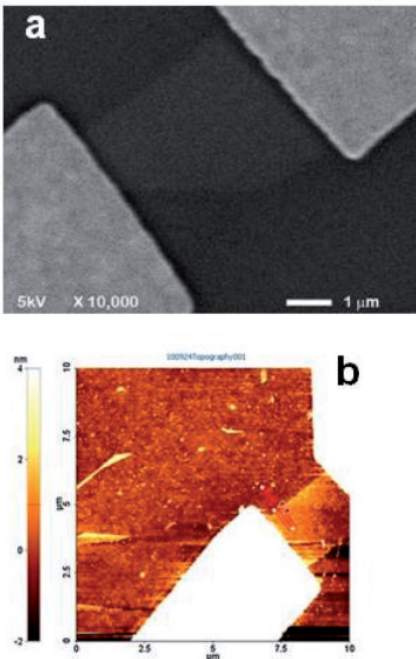


Fig. 9: a) Micrografía SEM de un sensor de gases construido con una monolámina de grafeno, b) Imagen obtenida mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) de un dispositivo similar.

Registrando los cambios en la resistividad del material, se puede determinar con gran precisión la concentración de algunos gases. Se tienen

grandes expectativas en el uso de esta aplicación en áreas tan importantes como el control de la contaminación.

Los avances más importantes hasta la fecha están relacionados con la producción de óxido de grafeno (GO). Aunque algunas de las propiedades más importantes del grafeno se ven muy afectadas en su homólogo oxidado, este material ha demostrado tener aplicación en campos tan diversos como la catálisis, las celdas de combustible, introducción de propiedades en composites poliméricos, etc.

El grafeno, junto con el silicio y los copolímeros electrosensibles, promete una nueva etapa para muchas aplicaciones conocidas en el campo de la electrónica y los materiales semiconductores.

4. CONCLUSIONES

La ciencia de los nanomateriales es uno de los novedosos campos que promete cambios espectaculares en la fabricación de nuevos dispositivos. La nanotecnología se compone del arte de fabricar y controlar estructuras y máquinas a nivel y tamaño molecular, intentando capacitarse para construir nuevos materiales átomo a átomo. Como se ha comentado anteriormente algunos de estos dispositivos ya se utilizan en la actualidad. Uno de los mayores problemas de los nanomateriales ha sido siempre su escalabilidad, pero una vez solucionado ese inconveniente los nanomateriales darán un giro a nuestra vida, ya que podremos adentrarnos en campos

inexplorados y comenzar a descubrir nuevos horizontes, permitiendo dar solución a problemáticas relacionadas con la energía, la medicina o la

contaminación que, con los recursos actuales, serían imposibles de solucionar.

5. PARA SABER MÁS

5.1 WEBS

- http://es.wikipedia.org/wiki/Nanoespuma_de_carbono
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotecnolog%C3%ADa>
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Fullereno>
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotubo>
- <http://es.wikipedia.org/wiki/Grafeno>

5.2 LIBROS

- "CARBON NANOMATERIALS". Edited By Yury Gogotsi. *Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania, USA*. CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742
- "PERSPECTIVES OF FULLERENE NANOTECHNOLOGY". Edited by Eiji Osawa *Nanocarbon Research Institute, Chiba, Japan*. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS NEW YORK, BOSTON, DORDRECHT, LONDON, MOSCOW.
- "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes". M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS and P. C. EKLUND. ACADEMIC PRESS, San Diego Boston New York London Sydney Tokyo Toronto.
- "Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties". S. Reich, C. Thorsen, J. Maultzsch. WILEY-VCH Verlag GmbH & CO. KGaA.
- "Functional Thin Films and Nanostructures for Sensors. Synthesis, Physics, and Applications". Series Editor: Dr. Radislav A. Potyrailo *GE Global Research, Niskayuna, NY*. ISBN: 978-0-387-36229-8 e-ISBN: 978-0-387-68609-7 DOI: 10.1007/978-0-387-68609-7
- "NANOSTRUCTURED MATERIALS. Processing, Properties and Potential Applications". Edited by Carl C. Koch *North Carolina State University Raleigh, North Carolina*.

5.3 ALGUNOS NOMBRES

- Sumio Iijima, M. S. Dresselhaus, Nazario Martín, Harold Kroto, Anke Krueger, Andre Geim y Konstantin Novoselov.

Las técnicas de enrutamiento de datos que sustentan las comunicaciones en Internet podrían aumentar la eficiencia de los procesadores de varios núcleos y reducir sus requisitos de energía

Fuente: MIT

Los procesadores han dejado de evolucionar en su velocidad como nos tenían acostumbrados. A fin de mantener este aumento de velocidad de computación incesante, los fabricantes de chips están añadiendo a otros "núcleos" o unidades de procesamiento.

Hoy en día, un chip típico podría tener seis u ocho núcleos, que se comunican entre sí sobre un solo haz de cables, llamado un BUS. Sin embargo, mediante un único BUS, sólo pueden comunicarse un par de núcleos a la vez, lo que sería una grave limitación en sistemas con cientos o incluso miles de núcleos, que probablemente será el tamaño de los futuros procesadores.

Li-Shiuan Pe, un profesor asociado

de ingeniería eléctrica y ciencias de la computación en el MIT, quiere que los núcleos de los procesadores se comuniquen de la misma forma que lo hacen los ordenadores conectados a Internet: medianamente "Paquetes" de información. De esta forma cada núcleo tendrá su propio router, que podría enviar un paquete en la dirección más apropiada, dependiendo de la condición de la red como un todo. ■