

EL GRAFENO. Parte I: ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y APLICACIONES

Carlos A. Mayora-Curzio, Lázaro V. Cremades-Oliver y
Joan A. Cusidó-Fàbregas

Universitat Politècnica de Catalunya

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/7205>

1. INTRODUCCIÓN

El grafeno es un nuevo material con propiedades físicas y químicas excepcionales, las cuales prometen un gran impacto en diversas áreas tecnológicas. Mientras se estudian sus posibles aplicaciones, tanto el sector de la investigación como el de la industria han mostrado especial interés por el grafeno.

El grafeno es una de las formas cristalinas del carbono puro, un elemento químico que presenta alotropía, es decir, la propiedad de manifestar distintas estructuras químicas, llamadas alótropos, para un mismo estado físico. En este material, los átomos de carbono forman una lámina de grosor monoatómico, y siguen una distribución hexagonal regular. Otros de los múltiples alótropos del carbono son, por ejemplo, el diamante, el grafito y los fullerenos.

Según la IUPAC (*Unión Internacional de Química Pura y Aplicada*), el grafeno se define como una lámina única de carbono con estructura grafitica (Fig. 1), y de naturaleza análoga a un hidrocarburo aromático policíclico (compuesto orgánico formado por anillos aromáticos unidos, sin presencia de heteroátomos – átomos distintos a los del hidrógeno y carbono). Además, recomienda utilizar el término grafeno únicamente cuando se discuta sobre reacciones, relaciones estructurales u otras propiedades de láminas monoatómicas [1,2].

El nombre “grafeno” se menciona por primera vez en 1987 en los trabajos de Mouras et al. [3], aunque ya en 1840 el científico alemán **Schaffhaeuti** reportó la intercalación (inclusión de una molécula entre dos láminas de carbono) y exfoliación del grafito al utilizar ácido sulfúrico y nítrico. Desde entonces, especialmente durante los años 70, los investigadores habían teorizado sobre la existencia del material, y habían predicho que podría ser utilizado para desarrollar transistores más de 100 veces más rápidos que los chips de silicio actuales. Pero no fue hasta 2004 en que dos físicos de la Universidad de Manchester, **Andre Geim** y **Konstantin Novoselov**, obtuvieron grafeno en el laboratorio y pudieron probarlo. Estos investigadores desarrollaron un método muy simple para la obtención de grafeno a partir de grafito. Utilizando cinta adhesiva se extrajo una muestra delgada de grafito a partir de una mayor. Este proceso se repitió varias veces para obtener finalmente una capa monoatómica, que luego se aisló eléctricamente con una capa delgada de dióxido de silicio sobre una oblea de silicio. La relevancia de este suceso radica en haber aislado grafeno a temperatura ambiente, ya que en el pasado

este material era considerado termodinámicamente inestable. Por sus novedosos experimentos con el grafeno, recibieron el Premio Nobel de Física en 2010 [4].

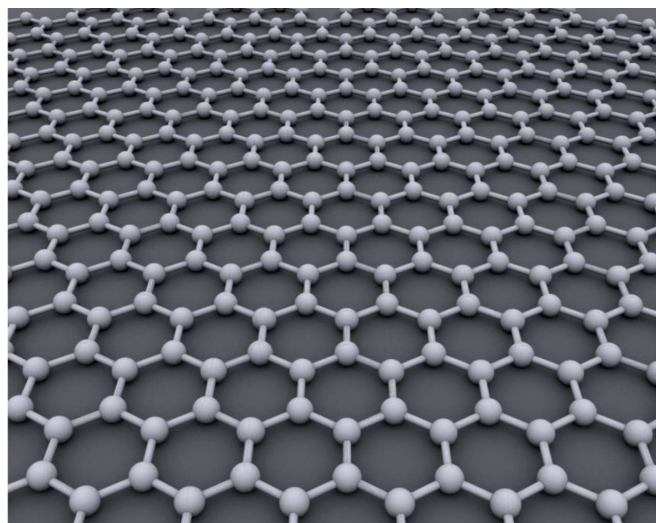


Fig. 1: Representación del grafeno [5]

Actualmente se plantea un gran reto para su uso: la concepción de un método para sintetizar grafeno de alta calidad a gran escala, con costes moderados. En este trabajo vamos a presentar una revisión sobre el estado actual del conocimiento de las propiedades del grafeno, sus aplicaciones posibles y las tecnologías para su producción, con el fin de determinar la viabilidad de una planta, desde los puntos de vista técnico y económico. En esta primera parte, nos centraremos en las características y las aplicaciones del grafeno. Y en una segunda parte, se analizarán los procesos de producción y se estudiará su viabilidad.

2. PROPIEDADES DEL GRAFENO

El grafeno tiene una estructura bidimensional (es decir, de grosor monoatómico) formada por una red hexagonal regular de átomos de carbono enlazados. La longitud de los enlaces carbono-carbono es de 0,142 nm aproximadamente [6]. Las láminas de grafeno se pueden apilar para formar grafito, cuya distancia interplanar es de 0,335 nm [6], si bien el grafeno no se encuentra en la naturaleza, mientras el grafito sí. El grafeno puede reparar de forma espontánea huecos presentes en su lámina al ser expuesto a moléculas que contienen carbono [7]. Se pueden utilizar láminas de grafeno para formar otras estructuras de carbono más complejas [8], como grafito, nanotubos de carbono y buckminsterfullerenos (Fig. 2).

Se trata de un material bidimensional muy ligero con una densidad superficial de 0,77 mg/m² [9]. Por otro lado, el grafe-

no es considerado uno de los materiales conocidos más duros y resistentes, presentando un módulo de Young de 1 TPa y una tensión de rotura de 125 GPa [10]. Por su condición de capa monoatómica, así como por la naturaleza de los enlaces covalentes, que pueden alargarse y dejar de permanecer sobre el mismo plano, el grafeno es muy flexible. Además, puede estirarse hasta un máximo de 20% de su tamaño [11]. No obstante, sus propiedades mecánicas finales dependen mucho del sustrato que se utilice y de los defectos en la estructura, tales como impurezas.

En lo que respecta a sus propiedades electrónicas, a pesar de ser una forma alotrópica del carbono (un elemento no metálico, y por tanto mal conductor de la electricidad), el grafeno se comporta como un semiconductor de banda prohibida nula (en inglés, *band gap*): sus electrones pueden pasar de la banda de valencia a la banda de conducción fácilmente, por lo que su conductividad eléctrica es muy elevada. Se ha estimado que la movilidad de electrones y huecos puede llegar hasta 15000 cm²·V⁻¹·s⁻¹, independiente de la temperatura de 10 a 100 K. Además, se sugiere que este valor podría aumentar si se eliminan las impurezas del grafeno [12].

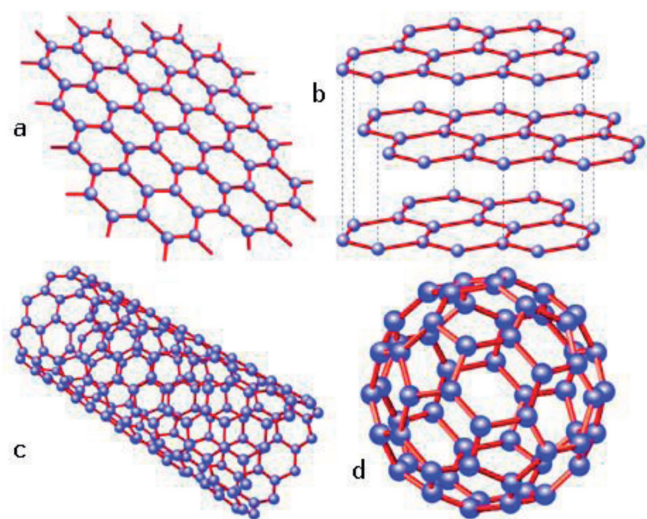


Fig. 2: Estructuras de: a) grafeno; b) grafito; c) nanotubo de carbono; d) buckminsterfullereno [5]

A pesar de tener un grosor monoatómico, el grafeno puede observarse sin recurrir a técnicas de microscopía [13]. En cualquier caso, uno de los motivos para depositarlo en obleas de silicio/dióxido de silicio, en algunos casos, es aumentar su visibilidad. Presenta *efecto Kerr* no lineal (variación del índice de refracción cuando el material está sujeto a un campo eléctrico exterior). Y, debido a sus singulares características electrónicas, el grafeno absorbe un porcentaje de la luz visible no despreciable. Experimentalmente se ha obtenido un porcentaje de 2,3% aproximadamente [14,15].

No se ha medido directamente el calor específico del grafeno. Se espera que a partir de 100 K, el calor específico del grafeno sea idéntico al del grafito, mientras que para bajas temperaturas el del grafeno sea superior por la contribución de fonones (modos vibratorios de la estructura cristalina) de baja frecuencia. Para temperaturas elevadas, el calor específico es casi constante, aproximándose a 25 J·mol⁻¹·K⁻¹ (límite de Dulong-Petit) [16].

La conductividad térmica interplanar (es decir, para procesos de transferencia de calor dentro del plano bidimensional) del grafeno está entre las más elevadas para materiales conocidos. Se ha reportado un valor entre (4,84±0,44)·10³ y (5,30±0,48)·10³ W·m⁻¹·K⁻¹ a temperatura ambiente, notablemente superior al de otras estructuras de carbono [17]. Para procesos de transferencia de calor perpendiculares al plano, la conductividad térmica está limitada por las débiles interacciones interplanares de *Van der Waals*. Se ha medido un valor aproximado de 6 W·m⁻¹·K⁻¹ [16]. Pero, en cualquier caso, tanto la presencia de un sustrato como de defectos en la estructura del grafeno, condicionan significativamente sus propiedades térmicas.

Otra propiedad a destacar es su impermeabilidad a líquidos, vapores y gases, incluyendo el helio (el átomo de menor radio, 32 pm). Sin embargo, se ha observado que el paso de agua a través de las membranas de grafeno no está impedido [18].

En la actualidad se invierten grandes esfuerzos en estudiar materiales compuestos que contienen grafeno, pues pueden adquirir propiedades notables y diferentes a las del grafeno puro.

3. APLICACIONES

El grafeno tiene muy diversas aplicaciones en varios campos: electrónicas, fotónicas, biomédicas, como material de recubrimiento, generación y almacenamiento de energía, sensores y metrología (Tabla 1). Aquí comentaremos algunas de las aplicaciones quizás más prometedoras.

En el campo de la electrónica, actualmente se cree que el grafeno no se utilizará en circuitos de lógica integrada de alto

Campo de aplicación	Aplicaciones
Electrónica	Pantallas táctiles Papel electrónico Diodos orgánicos de emisión de luz (OLED) plegables Transistores de alta frecuencia Transistores lógicos
Fotónica	Fotodetectores Láseres de modo bloqueado Moduladores ópticos Controladores de polarización
Materiales compuestos y recubrimientos	Materiales compuestos Recubrimientos Pinturas
Generación y almacenamiento de energía	Células solares Baterías Supercondensadores Pilas de combustible
Sensores y metrología	Medidores de campos magnéticos Medidores de velocidad de líquidos Galgas extensiométricas
Biomedicina	Sensores biológicos Secuenciadores de ADN Medicina regenerativa e ingeniería de tejidos

Tabla 1: Aplicaciones del grafeno

rendimiento hasta la próxima década, por la ausencia de banda prohibida. Sin embargo, se están desarrollando otras aplicaciones más viables, como por ejemplo, las pantallas táctiles o los diodos orgánicos de emisión de luz (OLED) plegables [19,20,21]. Las pantallas táctiles necesitan un recubrimiento exterior de baja resistencia eléctrica y de transmitancia óptica elevada (normalmente superior al 90%) [13]. El grafeno cumple con estos requisitos, y además muestra una mejor resistencia mecánica que el ITO (*tin-doped indium oxide*), el conductor transparente usado en la mayoría de pantallas táctiles de la actualidad. De forma global las características del ITO son marginalmente mejores para este tipo de aplicaciones, pero gracias a la rápida mejora de los procesos de producción de grafeno de alta calidad, se prevé que éste último obtenga una fracción importante de este mercado [13]. Otras ventajas del grafeno son su durabilidad química y su flexibilidad mecánica.

Las propiedades derivadas del comportamiento de los electrones en el grafeno, como su porcentaje de absorción de luz constante para todo el espectro visible, serían de provecho para varios componentes fotónicos controlables, como son los fotodetectores o los moduladores ópticos [22]. La fotodetección constituye en la actualidad una de las aplicaciones fotónicas del grafeno más estudiadas, ya que su espectro de detección es más amplio que el de fotodetectores basados en semiconductores [13]. Por otra parte, la alta movilidad de los portadores de carga en el grafeno permitiría comunicaciones ópticas mucho más rápidas. Los fotodetectores de grafeno utilizan las variaciones de potencial en las interfaces metal-grafeno para extraer los portadores fotogenerados, puesto que la banda prohibida del grafeno es nula. La principal limitación de esta tecnología es la poca absorción óptica del grafeno, lo que provoca una respuesta (cantidad de electrones generados en relación con los fotones recibidos) baja [13,22].

Otra posible aplicación es su uso en moduladores ópticos. Son unos de los componentes más importantes en la comunicación óptica, ya que se utilizan para codificar la información alterando las propiedades de la luz (como la fase, amplitud, y polarización). Los moduladores ópticos de silicio están basados en los fenómenos de interferencia, resonancia y absorción en semiconductores. Esta tecnología está limitada a un ancho de banda (rango de frecuencias donde se concentra la mayor parte de la potencia de la señal) de 50 GHz [23]. Se ha sugerido que con el grafeno, que absorbe muy poca luz incidente para un rango amplio de longitudes de onda, y presenta un tiempo de respuesta muy rápido, se podrían alcanzar anchos de banda de cientos de gigahercios [13,22].

El grafeno resulta muy atractivo para la fabricación de materiales compuestos, por sus diferentes propiedades y su pequeñísimo grosor. En cualquier caso, se deberán estudiar en profundidad las posibilidades del grafeno en este sector antes de que sean económicamente viables, puesto que competiría con la tecnología de fibra de carbono como componente de refuerzo. El objetivo actual de la industria es producir materiales con un módulo de Young de 250 GPa a 25 €/kg [13,24]. Una solución sería la producción barata de hojuelas de dimensiones superiores a 10 μm , ya que esto permitiría aprovechar el elevado módulo de Young del grafeno; también se ha demostrado que hojuelas de más de una capa de grafeno aportarían un refuerzo mecánico casi equivalente [13,24]. Otra parte importante del mercado está orientado hacia la introducción de

funcionalidades adicionales a materiales compuestos, donde el grafeno podría aportar impermeabilidad contra gases y humedad, protección electromagnética, así como conductividad térmica y eléctrica.

Como el grafeno es muy inerte, puede actuar como una barrera anticorrosiva contra el agua y la difusión de oxígeno. Bajo condiciones adecuadas puede depositarse directamente sobre la superficie de cualquier metal, motivo por el cual podría utilizarse para proteger superficies complejas. O usarlo en pinturas. Las pinturas basadas en grafeno pueden utilizarse para tintas conductivas, protecciones contra interferencias electromagnéticas y aplicaciones de barreras para gases (por la impermeabilidad del grafeno) [25,26]. La tecnología de producción para este tipo de aplicaciones es relativamente simple y se encuentra suficientemente desarrollada. Se prevén derivados químicos del grafeno para controlar la conductividad y opacidad de los productos [13].

En el campo de la generación y almacenamiento de energía, cabe destacar su empleo en la fabricación de células solares, baterías, supercondensadores y pilas de combustible [13,27,28,29]. El grafeno podría usarse en células solares como medio activo, aportando una absorción uniforme para un amplio espectro de longitudes de onda. No obstante, su baja absorción intrínseca implica que requeriría algún tipo de amplificación estructural, para así lograr la relación necesaria de electrones producidos por fotones recibidos, de gran importancia en células solares [13].

Se está estudiando ampliamente el uso de grafeno en baterías de iones de litio [28]. Tradicionalmente, este tipo de baterías utiliza cátodos de poca conductividad eléctrica, la cual es mejorada con la adición de grafito o negro de carbón. El grafeno podría aportar su alta conductividad eléctrica; su morfología laminar podría además conllevar la reducción del tamaño de las baterías de iones de litio. Por otra parte, la elevada conductividad térmica del grafeno podría ser ventajosa respecto la disipación de calor del sistema [13].

Los supercondensadores de alta densidad de energía y capacitancia están fundados en los principios de pseudocapacitancia y de doble capa eléctrica. En la actualidad se estudian prototipos con electrodos de grafeno, que han demostrado un rendimiento prometedor [29]. Se espera que con la sucesiva mejora de la calidad del grafeno comercial este tipo de supercondensadores llegue al mercado.

Algunos trabajos sugieren el uso de grafeno como material de soporte para los catalizadores de platino de las pilas de combustible [30]. La interacción entre estos dos materiales reduciría el tamaño de las partículas de platino y, en consecuencia, aumentaría la actividad catalítica.

Al tratarse de una lámina bidimensional de grosor mínimo, las propiedades del grafeno son muy sensibles a su entorno. Esto ha llevado a idear sensores que lo utilicen, desde medidores de campos magnéticos hasta medidores de la velocidad de líquidos. Otra aplicación en este campo serían las galgas extensiométricas. Al tratarse del único cristal que puede ser estirado hasta un 20% de su tamaño [31], el grafeno podría ampliar el rango de operación de estos sensores de forma significativa. La mayor ventaja de los sensores de grafeno es su versatilidad, pues un mismo dispositivo podría evaluar diversas magnitudes. Así pues, al mismo tiempo podrían medirse deformación, presión, entorno gaseoso y campo magnético, por ejemplo.

En fin, el grafeno tiene propiedades que lo convierten en un material potencialmente importante para el desarrollo de aplicaciones biomédicas. Su gran superficie, su pureza química y la facilidad para modificarlo resultan interesantes para el transporte de compuestos farmacéuticos dentro del cuerpo humano, con el fin de que provoquen su efecto terapéutico de forma eficaz. Sus propiedades mecánicas únicas podrían aplicarse en los campos de medicina regenerativa e ingeniería de tejidos (en los cuales se busca mejorar o reemplazar funciones biológicas) [32]. Por otra parte, el grafeno podría utilizarse en sensores biológicos muy sensibles y rápidos, para detectar varios tipos de moléculas biológicas: colesterol, glucosa, hemoglobina, ADN, entre otras [33].

No obstante, aún se deben llevar a cabo estudios concluyentes sobre la biocompatibilidad, biodistribución y toxicidad del grafeno. Probablemente se deberá conocer esta información para cada forma particular de este material (el resultado de estos estudios seguramente varíe según el tamaño la morfología y la estructura química).

PARA SABER MÁS

- [1] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught y A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [2] Boehm HP, Setton R, Stumpp E. "Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds". *Pure & Appl. Chem.* 1994. Vol. 66-9, p. 1893-1901. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac199466091893>).
- [3] Mouras S, Hamm A, Djurado D, Cousseins JC. "Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides". *Revue de Chimie Minerale.* 1987. Vol. 24, p. 572-582.
- [4] MIT Technology Review. "El grafeno gana el Premio Nobel". URL: http://www.technologyreview.es/read_article.aspx?id=36598 [consulta: 19/06/2014].
- [5] Wikipedia. "Grafeno". URL: <http://es.wikipedia.org/wiki/Grafeno> [consulta: 19/06/2014].
- [6] Heyrovská R. "Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon", 2008. URL: [arXiv:0804.4086](http://arxiv.org/abs/0804.4086) [physics.gen-ph] [consulta: 08/10/2014].
- [7] Recep Z., Ramasse QM, Bangert U., et al. "Graphene Reknits Its Holes". *Nano Lett.* 2012. Vol. 12-8, p. 3936-3940. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl300985q>).
- [8] Herráez A. "Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos". URL: <http://www.cdlmadrid.org/cdl/archivospdf/ciencias/estructuras-carbono.pdf> [consulta: 08/10/2014].
- [9] Royal Swedish Academy of Sciences. "Graphene". Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010. URL: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf [consulta: 08/10/2014].
- [10] Lee C, Wei X, Kysar JW, et al. "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". *Science.* July 2008. Vol. 321-5887, p. 385-388 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1157996>).
- [11] Tomori H, Kanda A, Goto H., et al. "Introducing Nonuniform Strain to Graphene Using Dielectric Nanopillars". *Appl. Phys. Express.* 2011. Vol. 4-7, p. 075102/1-3. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/APEX.4.075102>).
- [12] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, et al. "Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene". *Nature.* Nov. 2005. Vol. 438, p. 197-200 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>).
- [13] Warner JH, Schaeffell F, Rummeli M, et al. "Graphene: Fundamentals and emergent applications". Elsevier, Oxford (2013).
- [14] Kuzmenko AB, Van Heumen E, Carbone F., et al. "Universal dynamical conductance in graphite". *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100, p. 117401-117405.
- [15] Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, et al. "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene". *Science.* Jun. 2008. Vol. 320-5881, p. 1308. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1156965>).
- [16] Pop E, Varshney V, Roy AK. "Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications". *MRS Bulletin.* 2012. Vol. 37, p. 1273-1281. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2012.203>).
- [17] Chen S, Wu Q, Mishra C, et al. "Thermal Properties of Isotopically Engineered Graphene". *Nature Materials.* 2012. Vol. 11, p. 203-207 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3207>).
- [18] Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, et al. "Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes". *Science.* Jan. 2012. Vol. 335-6067, p. 442-444 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1211694>).
- [19] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material". *Nature Nanotechnology* 2008. Vol. 3, p. 270-274 (DOI: [10.1038/nnano.2008.83](http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.83)).
- [20] Bae S, Kim HK, Lee Y, et al. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes". *Nature Nanotechnology* 2010. Vol. 5, p. 574-578 (DOI: [10.1038/nnano.2010.132](http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132)).
- [21] Wu JB, Agrawal M, Becerril HA, et al. "Organic Light-Emitting Diodes on solution-processed graphene transparent electrodes". *ACS Nano* 2010. Vol. 4, p. 43-48 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn900728d>).
- [22] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, et al. "Graphene photonics and optoelectronics". *Nature Photonics* 2010. Vol. 4, p. 611-622 (DOI: [10.1038/nphoton.2010.186](http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.186)).
- [23] Liu M, Yin X, Ulin-Avila E, et al. "A graphene-based broadband optical modulator". *Nature* 2011. Vol. 474, p. 64-67 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature10067>).
- [24] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GH, et al. "Graphene-based composite materials". *Nature* 2006. Vol. 442, p. 282-286 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04969>).
- [25] Monie S. "Developments in Conductive Inks". *Industrial & Specialty Printing* 2010. URL: <http://industrial-printing.net/content/developments-conductive-inks?page=0%2C3#.VDaoLlfc4Y> [consulta: 08/10/2014].
- [26] Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, et al. (2012). "Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes". *Science* 2012. Vol. 335, p. 442-444. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1211694>).
- [27] "Graphene organic photovoltaics: Flexible material only a few atoms thick may offer cheap solar power". *ScienceDaily.* 24 July 2010. URL: <http://www.sciencedaily.com/releases/2010/07/100723095430.htm> [consulta: 08/10/2014].
- [28] Johnson D. "Faster and Cheaper Process for Graphene in Li-ion Batteries". *IEEE Spectrum* 2013. URL: <http://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/faster-and-cheaper-process-for-graphene-in-liion-batteries> [consulta: 08/10/2014].
- [29] Stoller MD, Park s, Zhu Y, et al. "Graphene-Based Ultracapacitors". *Nano Letters* 2008. Vol. 8, p. 3498-3502. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl802558y>).
- [30] Fei H, Ye R, Ye G, et al. "Boron- and Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots/Graphene Hybrid Nanoplatelets as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction". *ACS Nano* 2014. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn504637y>).
- [31] Biron M. "Thermosets and Composites". 2ª ed. Elsevier, Oxford (2014).
- [32] Lalwani G, Henslee AM, Farshid B, et al. "Two-dimensional nanostructure-reinforced biodegradable polymeric nanocomposites for bone tissue engineering". *Biomacromolecules* 2013. Vol. 14, p. 900-909 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/bm301995s>).
- [33] Xu MS, Fujita D, Hanagata N. "Perspectives and Challenges of Emerging Single-Molecule DNA Sequencing Technologies". *Small* 2009. Vol. 5, p. 2638-2649 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200900976>).