

Carbon: An allotropic eclipse after another

Carbono: Un eclipse alotrópico tras otro

Sabino Armenise. *Ingeniería en Biotecnología, Univ. Politécnica Salesiana, Quito, Ecuador. armenisegil@gmail.com*

Santiago Ampudia. *Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador.*

Abstract

This work attempts to give a general zoom to the nanostructured carbon materials from their appearance, discovery and fabrication, until their applications and impacts in the scientific field. The three main carbon nano-allotropes: fullerenes, carbon nanotubes and graphene, are revised in order to establish a general overview. Finally, some alternatives on the potential growing of these materials are also presented.

Resumen

Este trabajo pretende dar una mirada amplia al mundo de los materiales nano-estructurados de carbono desde su aparición, descubrimiento y fabricación, hasta algunos datos sobre sus aplicaciones e impacto en el mundo científico. Se revisan los tres principales alotropos nano del carbono: fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno, buscando siempre establecer un panorama general del tema. Finalmente, se presentan algunas alternativas del potencial de crecimiento de estos materiales.

La vida tal como la conocemos está basada en unos pocos elementos como el carbono, el oxígeno, el hidrógeno, entre otros. A pesar de que no es el elemento más abundante en la tierra [1], el carbono, es el responsable de la formación de moléculas como carbohidratos, proteínas, lípidos y ácidos nucleicos, entre otros; las cuales soportan toda vida conocida hasta el momento.

En su estado natural, el carbono existe en dos formas o "alotropos" diferentes, el diamante y el grafito. Ambos materiales presentan propiedades físicas únicas como: refracción de la luz, dureza, conductividad eléctrica y térmica, y propiedades lubricantes, entre otras. Estas propiedades son originadas por el tipo de enlaces y la estructura que entre átomos vecinos de carbono pueden llegar a formarse.

A pesar de que el uso del carbono molecular es reciente, el uso del grafito, una forma polimérica de este, data de la era del Neolítico, hace 6000 años atrás. Este material fue empleado por la cultura de Mariza en Europa del este para decorar vasijas cerámicas [2]. No obstante, no fue hasta mediados del siglo XVI cuando un yacimiento de grafito descubierto en Inglaterra, abrió la posibilidad de su uso en diversas aplicaciones [3]. Desde entonces, el hombre ha sido eclipsado por las propiedades del carbono. Durante la década de los sesenta, estudios teóricos abrieron las puertas a la posibilidad de generar alotropos sintéticos de este elemento, cuyas

propiedades podrían revolucionar al mundo. Desde ese entonces, la carrera científica por materiales basados en carbono no ha parado. No obstante, tuvieron que pasar muchos años y poder contar con instrumentos científicos avanzados para poder observar por primera vez los nuevos alotropos de carbono.

Tres grandes descubrimientos científicos, separados por pocos años, han causado grandes impactos en el mundo académico; y poco a poco, con cierta timidez, han venido incursionando en el mercado global, unos más que otros. El primero, fue el descubrimiento de los fullerenos en 1985 por Kroto [4], posteriormente los nanotubos de carbono (CNTs) en 1991 por Iijima [5] y finalmente el grafeno en el 2004 por Novoselov [6] (Figura 1).

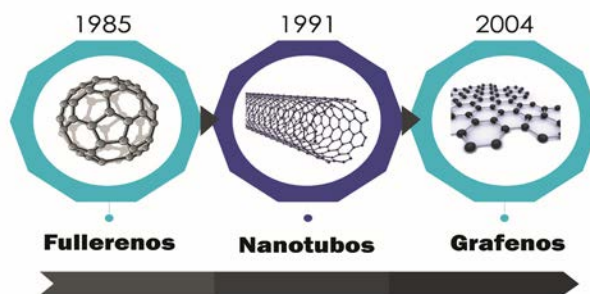


Figura 1. Línea de tiempo en el descubrimiento de alotropos sintéticos de carbono.

Figure 1. Timeline of the discovery of different synthetic allotropes of carbon.

Los fullerenos o buckyballs, llamados así en honor al arquitecto y diseñador estadounidense Richard Buckminster Fuller, fueron un descubrimiento casual, originado al analizar la deposición cristalizada producida por la irradiación de un láser sobre un blanco de grafito, es decir, serendipia pura [4]. Parecidas a una pelota de fútbol, los fullerenos son moléculas esféricas formadas por átomos de carbono enlazados entre sí mediante enlaces tipo sp^2 , con número de átomos de carbono variable entre 20 (C_{20}) y 60 (C_{60}), siendo ésta última la estructura más común y la más estudiada a la fecha [7]. Estas diminutas moléculas con tamaño promedio de 0.71 nanómetros [8] han cautivado la atención de los científicos en diferentes campos de aplicación que van desde la física, la medicina [9,10], la biotecnología [11] y la química, entre otras. Sin embargo, la naturaleza especial de este singular alotropo ha generado un interés adicional, estableciendo características específicas para su búsqueda en el espacio. El resultado, la identificación

de molécula de C₆₀ y C₆₀+ a nivel interestelar que generan más preguntas sobre sus aplicaciones y un panorama de crecimiento espectacular [12].

Por su parte, el descubrimiento de los CNTs estuvo marcado por más polémica que lo habitual. Además de haber causado un gran furor en la comunidad científica por sus propiedades, su descubrimiento oficial ha sido atribuido al japonés Sumio Iijima en 1991 [5]. No obstante, por años ha existido gran controversia debido a que, en 1952 dos científicos rusos, Radushkevich y Lukyanovich, publicaron lo que sería la primera evidencia de nanotubos tal como se les conoce hoy en día [13]. El debate sobre quien debería llevarse el crédito fue tan grande, que editores invitados de la revista *Carbon* le dedicaron un artículo a dicha polémica, titulado: “*Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*” [14].

Rápidamente, estos tubos moleculares hechos de una lámina de átomos de carbono y enlazados unos a otros formando una red hexagonal unidimensional (1D), ganaron increíble popularidad a nivel mundial tanto en la comunidad científica como en el “show business”. Su merecida fama radica en las excepcionales propiedades electrónicas, mecánicas y químicas nunca antes vistas, las cuales están estrechamente relacionadas con el tipo de nanotubo formado: nanotubo de pared simple (SWNTs, *single-walled nanotubes*) o nanotubo de pared múltiple (MWNTs, *multi-walled nanotubes*). Más recientemente, sus aplicaciones, aunque aún muy a escalas piloto todavía, por el alto costo de producción, han calado en la vida real de la mano de ciertas aplicaciones como:

- Composites: aditivo en la fabricación de partes de vehículos para la reducción de peso. (www.appliednanotech.net/tech/cnt_epoxy.php).
- Energía: aditivo para mejorar la conductividad de las baterías de iones de litio (www.ecolocap.com).
- Adhesivos: empleado para incrementar el poder adherente de resinas epoxi (www.zyvex.com).
- Biosensores: usado para detectar biomarcadores por su alta conductividad eléctrica (www.nano.com).
- Filtración: membranas de filtro para la eliminación agentes tóxicos (www.seldontechnologies.com), entre otras aplicaciones.

Pero la fiesta de los nanotubos de carbono parecía que tendría un fin algo prematuro, por así decirlo. Tuvieron que pasar 13 años desde que se oficializara el descubrimiento de los nanotubos de carbono para que apareciera un tercer alótropo sintético de carbono: el grafeno.

El grafeno, es quizás el material carbonoso más importante a la fecha estudiado, tanto de un punto de vista de ciencia básica, como de sus aplicaciones. Con una estructura bidimensional (2D), y constituido

únicamente por una única lamina de átomos de carbono enlazados entre sí de forma hexagonal y por enlaces tipo sp^2 , el grafeno presenta propiedades mejoradas a las ya reportadas por los mismos CNTs. Además de ser un material altamente delgado y transparente, es hasta la fecha, el material más resistente del mundo. Presenta conductividad térmica 10 veces mayor al cobre y 100 veces mayor movilidad electrónica que el silicio, lo cual lo ubica en el podio de los materiales nanocarbonosos [15].

A pesar de que la existencia o la posibilidad de sintetizarlo había sido discutida desde 1940, tomó un poco más de 60 años para obtenerlo experimentalmente. Si bien la ciencia quizás ha “mal acostumbrado” a la humanidad sugiriendo métodos rimbombantes cuando los científicos afirman la palabra “Eureka”, la verdad en el caso del grafeno fue que su descubrimiento consideró la simplicidad de una cita adhesiva “*scotch-tape*” y la curiosidad “asesina” de Andrey K. Geim y Kosya S. Novoselov, dos científicos de la Universidad de Manchester que posteriormente harían historia ganando el premio Nobel de física en 2010 [6].

Similar al caso de los fullerenos, pura serendipia, el descubrimiento del grafeno se origina al analizar la cinta adhesiva la cual empleaban rutinariamente para limpiar la superficie de los cristales de grafito. En lugar de ser descartada, como de costumbre lo hacían, Novoselov decidió analizar el depósito remanente en la cinta, evidenciando lo que por años teóricos habrían imaginado y experimentales perseguido, el grafeno. La metodología se volvió popular entre los científicos, lo que llamaríamos en el mundo digital “viral”, y la separación de láminas de grafeno a partir de grafito mediante fuerza “bruta” permitió rápidamente avanzar en el estudio experimental de las propiedades de este material, de manera sin precedentes.

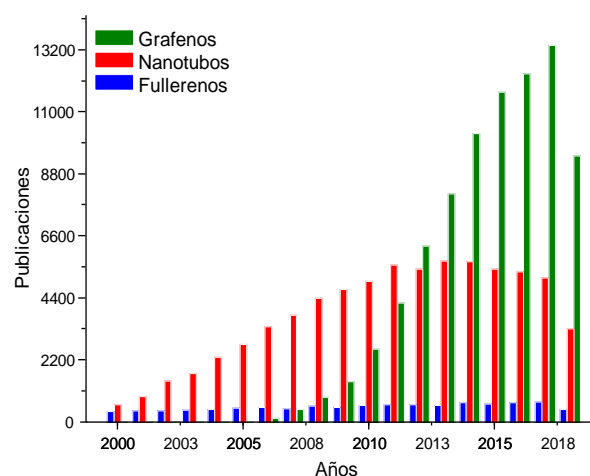


Figura 2. Número de publicaciones científicas relacionadas con nanocarbons de los últimos 18 años.

Figure 2. Number of publications article relating to nanocarbons during the past 18 years.

La evolución en el número de publicaciones científicas de los últimos 18 años (Figura 2), muestra una clara diferenciación entre grafeno y el resto

de los materiales nano-estructurados de carbono (nanotubos y fullerenos). En el caso de los fullerenos, el interés parece haberse ralentizado en comparación al crecimiento gradual de los nanotubos y aún más con la vertiginosa evolución en la comprensión de las aplicaciones del grafeno. El mismo efecto puede observarse ahora tomando en cuenta el número de patentes publicadas sobre dichos materiales (Figura 3).

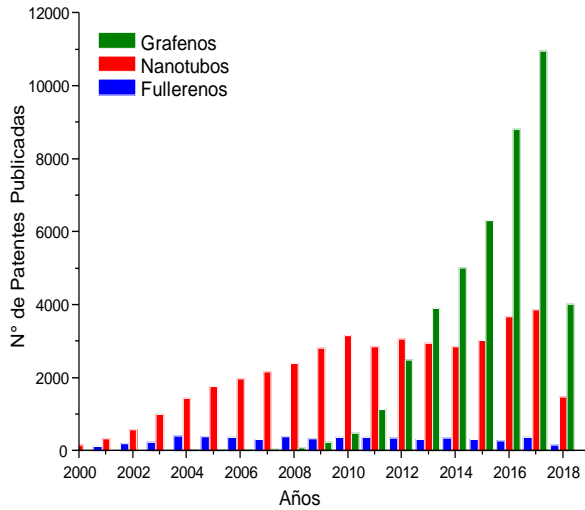


Figura 3. Número de patentes publicadas relacionadas con grafenos, nanotubos de carbono y fullerenos. Motor de búsqueda: app.patentinspiration.com

Figure 3. Number of paten published related to graphene, carbon nanotubes and fullerene. Search engine: app.patentinspiration.com

Aunque muy difícil de estimar, probablemente el elevado número de publicaciones y sobre todo de patentes generadas en relación con el grafeno, se ha dado en gran medida al “know-how” aprendido décadas anteriores con el estudio de fullerenos y nanotubos de carbono.

Al parecer este “know-how” no solamente ha servido a los científicos para adentrarse en las posibles aplicaciones y poder dominar los procesos de síntesis de grafenos de manera cada vez más económica, sino también a los potenciales inversores. Y es que estos últimos recuerdan bastante bien lo ocurrido con los CNTs.

Es importante recordar que los CNTs fueron promocionados con bombos y platillos, similar a lo que está viviendo el grafeno hoy en día. Estos materiales fueron vaticinados como revolucionarios, llegándose incluso a proponerse aplicaciones tan extravagantes como el elevador espacial [16], aunque fuera solo un producto de la ciencia ficción más que la realidad. Sin embargo, la gran inversión económica realizada en los CNTs y la falta de resultados comerciales a corto plazo ha conducido a un estancamiento en muchas áreas de las nanotecnologías; y este aprendizaje aún es recordado en la industria y en cierta medida ha sido heredado al grafeno.

No obstante, la apuesta de grandes compañías como Samsung han movido el interés y despertado nuevamente la inversión en todos los alótrpos sintéticos de carbono. En la actualidad, este gigante asiático sustenta el mayor número de patentes relacionadas con grafenos a nivel mundial con un total de 645 patentes (Figura 4).

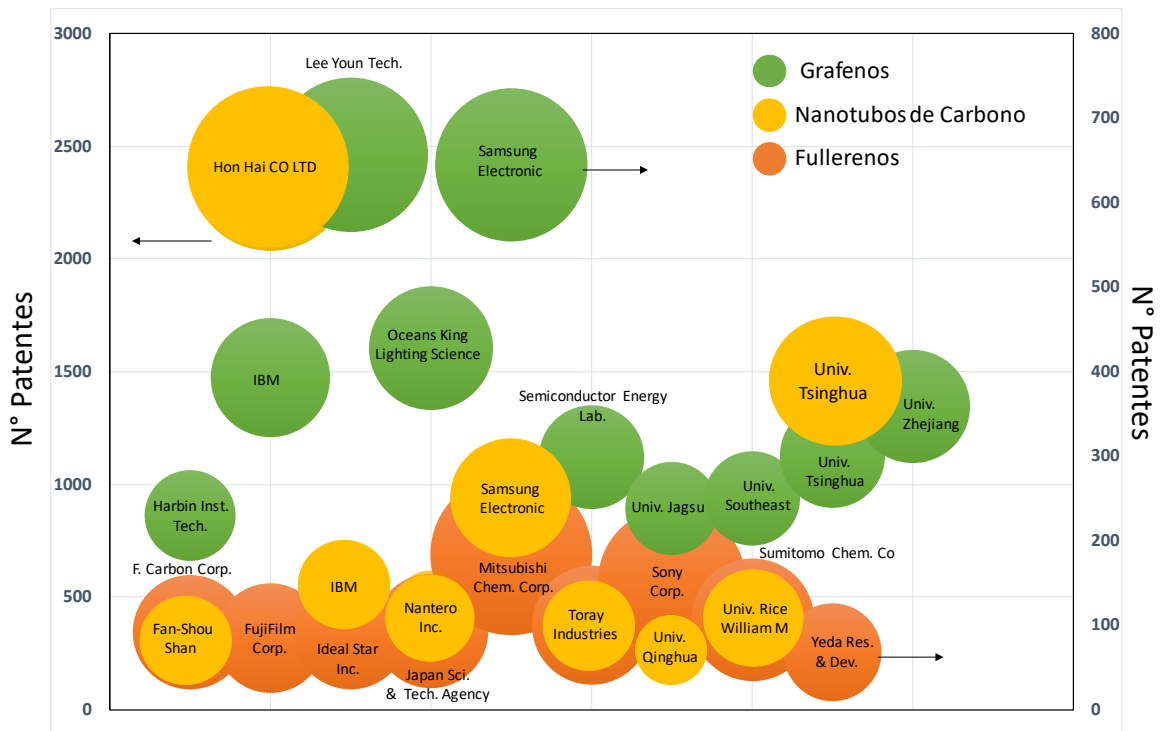


Figura 4. Número de patentes por área de interés (fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos) de las diez principales compañías a nivel mundial (app.patentinspiration.com)

Figure 3. Number of paten by interest area (fullerene, carbon nanotubes and graphene) of the top ten companies around the world (app.patentinspiration.com)

El interés de las compañías pioneras en la industria de la tecnología no ha pasado desapercibido por los grandes proveedores de materiales nano-estructurados de carbono. Se estima que la tasa anual de crecimiento para el grafeno alcance un valor 46.3%. Según BCC Research [17] el mercado de este material puede crecer a 310 millones de dólares (USD) para el 2020. En el caso de los CNTs, la balanza comercial apunta al incremento de la demanda de los MWNTs debido a los mejores precios y los menores problemas relacionados con la dispersión, a pesar de que los SWCNTs presentan mejores rendimientos. Con la finalidad de satisfacer la demanda emergente de la última década, la capacidad instalada para la producción de MWCNTs se ha duplicado, alcanzando un valor de 20.000 toneladas en el 2016 y con un crecimiento anual proyectado de un 20% según el *Global Carbon Nanotubes Market & Patent Insight 2023* [18]. Por otra parte, el mercado de los fullerenos seguirá viendo un incremento en la demanda, habiendo pasado de 2.5 millones de dólares (USD) en el 2005 a 60 millones en el 2010 [18], manteniendo un crecimiento del 14%.

Teniendo en cuenta las excelentes propiedades de estos alótropos, seguramente veremos que los materiales nano-estructurados de carbono seguirán eclipsando cada día con mayor intensidad el mercado de materiales con aplicaciones principalmente tecnológicas. No obstante, la comprensión cada vez mayor de nuevos fenómenos a escala nano, continuará abriendo las puertas a más campos de aplicación.

Así pues, mientras seguimos a la espera de que un nuevo alótropo de carbono haga su aparición de la mano de algún científico, los esfuerzos por los momentos se direccionaran principalmente a encontrar una(s) aplicación(es) “asesinas” capaz de consumir grandes cantidades de estos nuevos nanocarbones y darles “la patada” necesaria para el no retorno en la nueva era de lo nano.

Referencias

[1] Ahrens LH. Section I: Theories of origin. In: Ahrens LH (Ed.), *Origin and distribution of the elements*. Pergamon; 1968.

[2] Boardman J. *The cambridge ancient history*, 3rd Ed. Boardman J, Edwards IES, Cambridge University Press; 2013.

[3] Ubbelohde AR, Lewis FA. *Graphite and its crystal compounds*. Oxford University Press. London, 1960.

[4] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985;318:162–163.

[5] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991;354:56–58.

[6] Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004; 306 (5696):666–669.

[7] Jarrold MF. Chemistry: the smallest fullerene. *Nature* 2000;407:26-27.

[8] Li Z, Liu Z, Sun H, Gao C. Superstructured assembly of nanocarbons: fullerenes, nanotubes, and graphene. *Chem Rev* 2015;115:7046–7117.

[9] Thakral S, Thakral NK. Potential medical applications of fullerenes: an overview. In: Bagchi D, Bagchi M, Moriyama H, Shahidi F (Eds.), *Bio-Nanotechnology: A Revolution in Food, Biomedical and Health Sciences*, Wiley-Blackwell, New-York (2013), pp. 424-441.

[10] Bakry R, Vallant RM, Najam-ul-Haq M, Rainer M, Szabo Z, Huck CW, Bonn GK. Medicinal applications of fullerenes. *Int J Nanomedicine* 2007;2(4):639–49.

[11] Anilkumar P, Lu F, Cao L, Luo PG, Liu J-H, Sahu S, Tackett KN, Wang Y, Sun YP. Fullerenes for applications in biology and medicine. *Curr Med Chem* 2011;18(14):2045-2059.

[12] Maier JP, Campbell EK. Fullerenes in space. *Angew Chemie Int Ed Engl* 2017;56(18):4920–4929.

[13] Radushkevich LV, Lukyanovich VM. The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst. *Russ J Phys Chem* 1952;26:88–95.

[14] Monthieux M, Kuznetsov VL. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon* 2006;44(9):1621–1623.

[15] Geim AK. Graphene: status and prospects. *Science* 2009; 324(5934):1530–1534.

[16] Long LZ. Stretchy carbon nanotubes could make space elevators possible. *Phys Org* 2009. In line: <https://phys.org/news/2009-01-stretchy-carbon-nanotubes-space-elevators.html>

[17] BCC Research. *Graphene: technologies, applications and markets*, 2016.

[18] Research and Markets. *Global carbon nanotubes market & patent insight 2023*, 2017.