

ACADEMIA ASTURIANA DE CIENCIA E INGENIERÍA

EL UNIVERSO DE LOS MATERIALES DE CARBONO

DISCURSO PRESENTADO EN EL ACTO DE SU INCORPORACIÓN COMO
ACADÉMICA DE NÚMERO POR LA
PROF. ROSA MENÉNDEZ LÓPEZ

Y CONTESTACIÓN DEL

ILMO. SR. JOSÉ MARIO DÍAZ FERNÁNDEZ

Presidente de la Academia Asturiana de Ciencia e Ingeniería

EL DÍA 13 DE JULIO DE 2023



AACI

**ACADEMIA ASTURIANA
DE CIENCIA E INGENIERIA**

c/ San Francisco. Edificio Histórico - Universidad de Oviedo
OVIEDO

EL UNIVERSO DE LOS MATERIALES DE CARBONO

DISCURSO DE INGRESO DE LA
PROF. ROSA MENÉNDEZ LÓPEZ

INDICE

1	Preámbulo	1
	Los orígenes. Como comenzó todo	1
	En la senda de los materiales de carbono	6
2	Evolución histórica de los materiales de carbono. El grafito y la revolución de la nanotecnología	10
3	El carácter único de los materiales de carbono. Variedad de estructuras y aplicaciones	14
4	Materias primas y proceso de carbonización. El papel de la química	18
5	Materiales avanzados. Materiales compuestos carbono-carbono	23
6	La era del grafeno	28
	Cómo obtener grafeno. Materiales grafénicos	28
	Cómo y para qué utilizar grafeno, y hasta dónde ha llegado	33
	Aplicaciones en medio ambiente. Mirando al futuro	36
7	Agradecimientos	45
	Anexo	46

Mis primeras palabras son de reconocimiento y agradecimiento a Mario Díaz por implicarme en una iniciativa como esta, por lo que representa para poner en valor la ciencia y la ingeniería de Asturias a todos los niveles pero, sobre todo, como una vía de comunicación de la ciencia con la sociedad. Gracias Mario por tu dedicación y empeño. Gracias también a todos los compañeros de la AACI que con toda vuestra energía estáis contribuyendo a que esto sea una realidad. Vuestro entusiasmo es contagioso. Y gracias a todos ustedes por acompañarme en este acto tan especial. Es para mí un honor entrar a formar parte de esta gran familia y espero contribuir de una forma efectiva a su consolidación y crecimiento.

1. Preámbulo

Como comenzó todo

Con este documento intento ofrecer una visión muy personal de la evolución del carbón y de la ciencia de los materiales de carbono, considerando los cambios sociales y geopolíticos, en base a mi propia experiencia de más de cuarenta años.

El carbón, como mineral, es un poco más viejo ... De hecho, unos 300 millones de años, que es cuando comenzó a formarse a partir de elementos vegetales. Si bien no se detectó su presencia hasta unos 300 años antes de Cristo en que un hombre llamado Teofrasto, botánico y filósofo de la escuela peripatética, dio por primera vez constancia histórica, al referirse a unas piedras negras con las que se calentaban los trabajadores del metal en Grecia. Los chinos, 500 años después, ya lo explotaban; y gracias a Marco Polo, llega a Europa su referencia en torno a finales del siglo XIII, en que habla, asombrado, de unas piedras que en China usaban como leña y que no se apagaban en todo un día. Cuando al fin se comienza a explotar en España, era ya el siglo XVI, y fue precisamente en los alrededores de la ciudad asturiana de Avilés.

Clara evidencia, con la que comienzo, de que Asturias tiene una larga historia “carbonera”, de la que formé parte tanto en sus momentos de esplendor como de declive.

Una licenciatura en Química por la Universidad de Oviedo (Figura 1), en la especialidad de Orgánica, me llevó a un centro de investigación del CSIC en Asturias, en La Corredoria, muy ligado a esta historia. El en su día Instituto Nacional del Carbón y sus Derivados Francisco Pintado Fe, hoy Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono. Siempre INCAR (Figura 2).



Figura 1. Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo donde se impartía la licenciatura de Químicas.



Figura 2. Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC.

Mis primeros pasos, allá por los años 80, coincidieron con los últimos coletazos de la crisis del petróleo de 1973, consecuencia del incremento de precios y del fantasma de un posible agotamiento de las reservas.

Entre las alternativas para su sustitución o complemento se encontraban las fuentes renovables, la energía nuclear y el carbón. La inmadurez tecnológica no permitía una contribución suficiente de las fuentes renovables capaz de cubrir la demanda energética. Se preveía que no adquirirían suficiente protagonismo en un plazo no inferior a 50 años, lo que supone irnos más allá del 2030. Afortunadamente, la tecnología fue más rápida de lo previsto y ahora, en 2023, comprobamos con satisfacción que esos plazos se han acortado sustancialmente, contribuyendo al mix energético en torno a un 43-44 % en el caso de nuestro país. También se preveía que la energía nuclear tendría una participación pequeña, tanto por razones ecológicas como de carestía del combustible y baja rentabilidad económica de los yacimientos. En este caso, el debate continúa e incluso se ha reavivado con la amenaza del cambio climático. La energía nuclear representa en torno al 10 % de la electricidad mundial (dato de 2021 de la OIEA, Organismo Internacional de Energía Atómica de Naciones Unidas) y el 22 % en el caso de España. Estados Unidos tiene autorizaciones para operar más allá de 60 años. El cierre de las centrales nucleares en Alemania me encuentra escribiendo estas líneas.

El carbón fue clave en la Revolución Industrial (Figura 3) y en los 80 recupera su protagonismo como sustituto del petróleo y, se esperaba que jugase un papel preponderante en las décadas siguientes, por ser el único recurso/combustible fósil con carbono e hidrógeno que tenía asegurada una larga existencia, dado que representaba el 90 % de las reservas energéticas mundiales y podría hacer frente a todas las necesidades durante más de un siglo. Se contaba con el carbón tanto para fines energéticos como no energéticos, se le pedía que fuese la materia prima que cubriese la mayor parte de las aplicaciones y suministrase los productos que hasta aquel momento se obtenían a partir del petróleo.

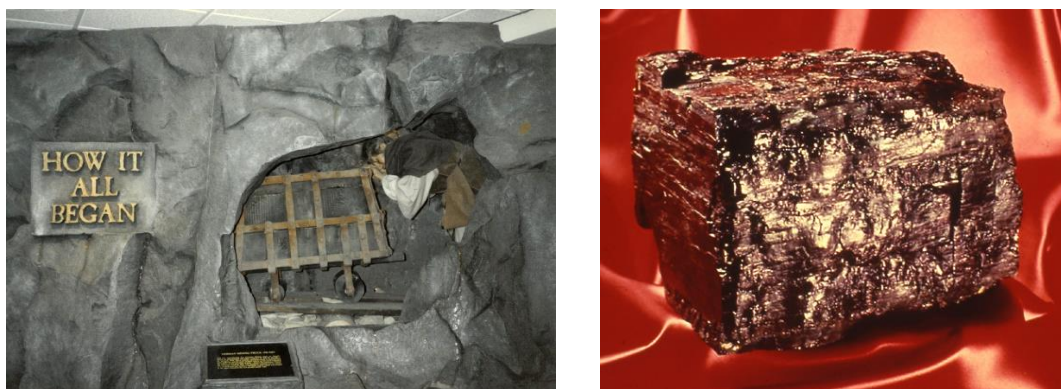


Figura 3. Museo de la Minería (National Coal Mining Museum, Wakefield, UK)

Dos décadas más tarde, la situación medioambiental se convierte en una preocupación a nivel internacional. Se comienza a discutir y tomar medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (protocolo de Kyoto 1997, dentro de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático; acuerdo de París 2015). La alarma climática hace que la UE apruebe una nueva legislación para establecer un objetivo de neutralidad climática para 2050, el Pacto Verde Europeo. El carbón se ve afectado directamente, disminuyendo considerablemente su protagonismo como parte de la tarta energética. Hubo unos años de efervescencia en desarrollo tecnológico e inicialmente se invirtió en tecnologías para reducir emisiones, fundamentalmente de CO₂ asociadas a la generación de energía eléctrica. Sin embargo, el abaratamiento de los costes de las renovables permitió su rápido despliegue, acelerando la disminución del uso del carbón para la generación eléctrica. Posteriormente, se aplicó una política más agresiva y efectiva que conllevó el cierre de explotaciones mineras y, en una segunda fase, de centrales térmicas. De este modo, se registró una caída en el uso del carbón en la Unión Europea del 40 % entre 2010 y 2020 (Ember report, www.ember-climate.org). Nos encontramos en 2023 con un nuevo escenario marcado por el alza de precios y la guerra de Ucrania, en el que Europa intenta atajar su dependencia del gas ruso. Este nuevo marco amenaza la planificación inicial trazada por la UE de dejar atrás al carbón en 2030.

La segunda vertiente del carbón, como materia prima que cubriera todas las aplicaciones y suministrase todos los productos que se obtenían a partir del petróleo, resultaba teóricamente viable (Figura 4). Si bien ambos son recursos fósiles que contienen carbono e hidrógeno, no se debe olvidar que sus similitudes son más aparentes que reales. Su estructura es diferente y en consecuencia presentan un comportamiento muy distinto. No obstante, desde el punto de vista químico, la conversión del carbón en combustibles líquidos es posible adicionando hidrógeno y reduciendo el peso molecular¹.

¹ Speight JG (Ed.). The Chemistry and Technology of Coal, 455 (1983), Marcel Dekker, New York.

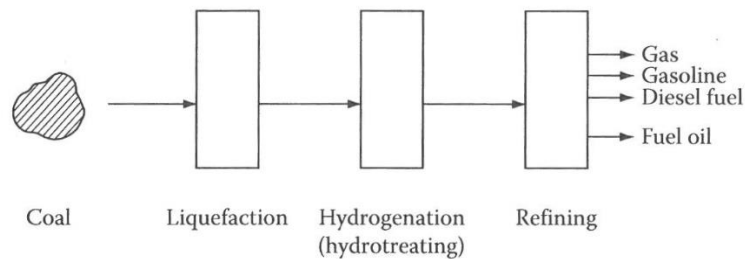


Figura 4. Esquema simplificado de la producción de combustibles líquidos refinados a partir del carbón.

Los procesos de licuefacción del carbón, que se remontan a los años 20, experimentaron un impulso significativo durante la Segunda Guerra Mundial (1939-1945), cuando los países aliados se enfrentaron a la escasez de petróleo y buscaron combustibles alternativos. Uno de los procesos más conocidos, desarrollados por Alemania para convertir el carbón en gasolina, es el proceso de Fischer-Tropsch que implica la gasificación del carbón, que es la transformación del carbón en un gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno). Este gas se somete a una serie de reacciones químicas controladas para producir una mezcla de hidrocarburos líquidos. Estos hidrocarburos pueden ser refinados mediante procesos adicionales para obtener diferentes productos como gasolina, diésel o lubricantes. Sin embargo, después de la guerra, la disponibilidad de petróleo y el desarrollo de tecnologías más eficientes y menos costosas para extraer y refinar el petróleo hicieron que el proceso de Fischer-Tropsch perdiera relevancia en la producción de gasolina, a excepción de Sudáfrica que lo implementa durante el Apartheid (1948-1994). Sudáfrica posee grandes reservas de carbón, por lo que este proceso se convirtió en una alternativa viable para abastecer de combustible al país. Durante este tiempo la empresa estatal Sasol (South African Coal, Oil, and Gas Corporation) fue pionera en la implementación de esta tecnología y estableció plantas de producción de líquidos sintéticos en Secunda y Sasolburg. Años después, en los 2000, he tenido la oportunidad de colaborar con esta empresa como miembro de su Comité Científico Asesor, durante cinco años, y también a través de colaboraciones para utilizar algunos de sus productos en la preparación de materiales de carbono avanzados.

El interés sobre el carbón se recuperó con la crisis energética de 1970, realizándose una intensa labor de investigación a nivel mundial con grandes inversiones (Unesco, 1983, *Rutas básicas de los procesos de licuefacción del carbón*, NETL 2020). La disminución de precios del petróleo, el alto coste y la baja eficiencia de los procesos, junto con preocupaciones medioambientales, hicieron que la investigación y el desarrollo de estos procesos se detuviera. En los años siguientes la obtención de líquidos del carbón ha sufrido altibajos, aunque se mantiene en China, como una apuesta de futuro con nuevas plantas que cada año anuncian su construcción. La licuefacción del carbón podría ser una fuente de hidrocarburos descarbonizada si se asocia con tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂.

Al margen de la vertiente energética y de su uso como sustituto del petróleo, el carbón ha tenido una larga trayectoria en la producción de acero muy ligada a Asturias, a la metalurgia y a la siderurgia, por ser la materia prima empleada en la producción de coque para el horno alto. El proceso de carbonización implicado en la producción de coque conlleva el calentamiento del carbón (de la hulla) en ausencia de aire, con la consiguiente eliminación de la materia volátil y producción de un residuo carbonoso por la descomposición térmica de sustancias orgánicas. El producto principal de la carbonización es el coque, cuyo fin último, es actuar de soporte del mineral de hierro en el horno alto, ser el agente combustible para su fusión y propiciar su reducción. También se obtienen productos volátiles, líquidos y gaseosos, considerados como subproductos. Entre los productos líquidos se encuentra el alquitrán, que posteriormente será refinado en la industria carboquímica, generando materias primas como breas, aceites de antraceno o naftas, que son fuente de productos químicos y de materiales de carbono de alto valor añadido. Los nombres de empresas como Arcelor Mittal y Química del Nalón, arraigadas en el Principado, están estrechamente ligados a estos dos sectores, el siderúrgico y el carboquímico. La carboquímica y la siderurgia son dos industrias importantes que han tenido un papel clave en la economía mundial y europea durante décadas, si bien su evolución histórica ha sido diferente.

En términos generales, la siderurgia ha experimentado una importante transformación en las últimas décadas, impulsada por el aumento de la competencia global, la aparición de nuevas tecnologías y la creciente preocupación por el medio ambiente. Así mismo, esta industria se ha enfrentado a desafíos significativos en lo referente a la reducción de costes, la mejora de la eficiencia energética y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Esta transformación lleva implícita una considerable reducción en la utilización de coque afectando, en consecuencia, a la producción de alquitranes que son la materia prima para la obtención de breas en el sector carboquímico.

La industria carboquímica ha evolucionado para convertirse en una industria diversificada que produce una amplia gama de productos químicos y materias primas para la generación de materiales de carbono. Se ha enfrentado también a desafíos en la mejora de la eficiencia y la sostenibilidad de sus procesos, así como, en la innovación y la adopción de nuevas tecnologías. Es el caso de la empresa Química del Nalón, un referente del sector, ubicada en el Principado.

En la producción de materiales de carbono para aplicaciones avanzadas o de alta tecnología se han utilizado tradicionalmente materias primas procedentes de los sectores carboquímico y petroquímico, por su composición eminentemente aromática que resulta ser óptima para la obtención de materiales grafiticos. Se ha desarrollado una intensa investigación, tanto en las materias primas como en los procesos, dirigida a la obtención de materiales cuyos campos de aplicación van desde el sector aeronáutico y de la automoción al energético (ligado a renovables). Esta actividad ha estado fuertemente vinculada al INCAR y en particular al grupo de investigación de Materiales Compuestos, del que formo parte, y que constituí a

finales de los 80 a mi vuelta de una estancia posdoctoral de dos años en el Reino Unido, en la Universidad Newcastle upon Tyne. El grupo de Materiales Compuestos inició su andadura con un becario, la colaboración de un segundo becario en la fase final de su doctorado y un profesor de investigación. El grupo ha crecido y ahora está integrado por 17 personas. La evolución de la investigación del grupo ha ido en consonancia con las prioridades nacionales e internacionales, el contexto social y las necesidades de mercado, siempre en relación con el diseño y desarrollo de nuevos materiales.

En la senda de los materiales de carbono

Antes de sumergirles en el fascinante mundo de los materiales de carbono he querido hacer este breve recorrido porque, como les comenté al inicio, mi carrera científica ha estado estrechamente vinculada al carbón y a sus derivados (Figura 5). En una primera etapa, (1980-1986), correspondiente a mi tesis doctoral y coincidente con la crisis del petróleo, mi investigación se centró en el diseño y desarrollo de nuevos procedimientos de caracterización de los líquidos del carbón. Éstos incluían también productos sólidos susceptibles de ser solubilizados (procedentes de extracción supercrítica o extracción con disolventes, entre otros). En este punto quiero tener un recuerdo especial a mis directores Jenaro Bermejo (Figura 6) y Sabino Rodríguez Moinelo. Con el primero aprendí a adentrarme en la interpretación y discusión de los resultados obtenidos, y a escribir artículos científicos. Con el segundo, descubrí el rigor de un trabajo de laboratorio serio y exigente.

La complejidad de los productos estudiados, integrados por miles de compuestos orgánicos de muy variada estructura, hacía necesaria la utilización de procedimientos de fraccionamiento a escala preparativa para separarlos en familias por grupos funcionales o tamaño molecular, más fáciles de caracterizar. Profundicé en las distintas formas de la cromatografía (capa fina, líquida, de gases, líquida de alta resolución) y diseñamos un procedimiento nuevo de fraccionamiento, “la extrografía”², algo intermedio entre extracción con disolventes y cromatografía. Han sido muchas las publicaciones en revistas internacionales que propiciaron el contacto con otros grupos de investigación internacionales en años posteriores. Formábamos el departamento de Carboquímica, cuyo jefe era Jenaro Bermejo y participábamos activamente en grupos de expertos (Grupo Español de Cromatografía y Técnicas Afines) y reuniones fundamentalmente nacionales, también en alguna internacional de Ciencia y Tecnología del Carbón.

² Moinelo SR, Menéndez R, Bermejo J. *Fractionation of coal-derived liquids by extrography*, Fuel 67 (5), 1988, 682.

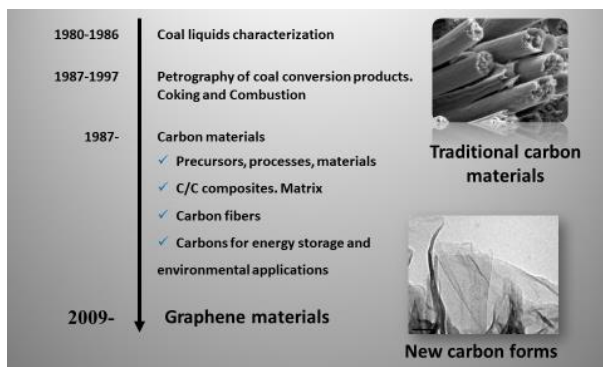


Figura 5. Resumen de mi actividad científica.



Figura 6. Jenaro Bermejo. Profesor de Investigación del CSIC en el INCAR

Iniciamos también en aquella época el estudio del comportamiento de los derivados del carbón, que tan bien conocíamos en términos de composición química, durante el proceso de pirólisis necesario para la producción de materiales de carbono.

Esta etapa me permitió conocer el mundo de la industria. El sector carboquímico, dado que existía una estrecha colaboración con Química del Nalón, y posteriormente el petroquímico a través de REPSOL y el del aluminio a través de INESPAL, hoy ALCOA. Esta colaboración inicial dio lugar, años después, al desarrollo conjunto de proyectos para la mejora de la calidad de los ánodos de carbono y la reducción del impacto medio ambiental en el proceso de reducción de la alúmina (ánodos Sodeberg).

En este contexto se sentaron también las bases de una intensa colaboración orientada a la revalorización de los derivados del carbón y del petróleo que se consolidaría, en el caso del primero, en un buen número de proyectos europeos dentro del Programa del Carbón y el Acero (CECA) y, en el del segundo, en contratos de investigación y un proyecto estratégico (ya en la etapa del grafeno). Dentro del Programa CECA desarrollé también una intensa actividad como miembro del Comité Técnico de Conversión del Carbón (TGC2).

En 1986, el director del INCAR, Antonio Cortes, y mis directores de tesis consideraron que una estancia en Northern Carbon Research Laboratories en Newcastle upon Tyne sería muy adecuada para completar mi formación y adentrarme en el mundo de los materiales de carbono. Por aquella época el Prof. Harry Marsh, jefe del mencionado laboratorio, era uno de los líderes indiscutibles a nivel mundial en este campo. La experiencia me pareció interesante, pero tengo que confesar que tenía mis miedos, comenzando por el idioma, pues mi segunda lengua era el francés, y que prácticamente no había pisado suelo extranjero. No olvidaré la respuesta del Prof. Cortés a mis dudas sobre el futuro, especialmente en lo que podría ser la vuelta a casa, *“esto es como la lotería, cuantos más números juegues más posibilidades tienes de que te toque”*. Afortunadamente tomé la decisión de irme. Un gélido día de finales de enero de 1987 aterricé en Newcastle tras haber perdido la conexión en Londres por la situación climatológica. Digo afortunadamente porque esa estancia de dos años fue la rampa de lanzamiento de toda mi carrera científica.

Más allá de ampliar mis conocimientos conecté con científicos de prestigio de diferentes países, entre ellos, Akira Tomita e Isao Mochida (Japón), así como con un buen número de empresas (NiponKoka, Koka Steel, Osaka Gas, Sasol, entre otras). Igualmente estreché lazos con investigadores estadounidenses y comencé a participar en las Gordon Research Conferences en la división de Hydrocarbon Resources, llegando a formar parte del Comité Ejecutivo (Figura 7).



GORDON RESEARCH CONFERENCES
HOLIDAY INN
HYDROCARBON RESOURCES
Co-Chairs: Rosa Menendez & Ronald J. Pugmire
January 9-14, 2005

Figura 7. Foto de grupo de los participantes en la reunión de Hydrocarbon Resources – Gordon Research Conference en Ventura, 2005.

Por esa época también inicié mi actividad en la Comisión de Aplicaciones Industriales del International Committee of Coal and Organic Petrology (ICCP), que más adelante coordinaría, participando activamente en la elaboración de sistemas estandarizados de clasificación del coque y de residuos de combustión. La primera reunión a la que asistí (Figura 8) tuvo lugar en la universidad de Aquisgrán en 1988. Mi compañera, Ángeles Gómez Borrego, científica del CSIC en el INCAR, es la actual presidenta de este comité.



Figura 8. Foto de grupo de la XI reunión del Comité Internacional de Petrología Orgánica y del Carbón (ICCP) en Aquisgrán en 1988.

En 1989, cuando me reincorporé al INCAR, siendo director Jesús Pajares (Figura 9), asumí la responsabilidad del Laboratorio de Petrografía donde, a nivel de investigación, mantuve durante varios años, hasta 1997, la actividad en petrografía de productos de la conversión del carbón para la mejora de la eficiencia del proceso de combustión y la reducción de su impacto medio ambiental. En paralelo inicié la línea en materiales de carbono, en la que luego me centraría.

El primer proyecto del Programa Nacional de Materiales, del que fui investigadora principal, se inició en 1991 y contaba con la contribución inestimable de científicos de la Universidad de Oviedo de la talla de Javier Belzunce y Jaime Viña. Su objetivo era la preparación de materiales compuestos carbono-carbono con propiedades mejoradas dirigidos a sectores como el aeronáutico y el del automóvil. Era la primera vez que en el Ministerio se recibía una propuesta que contemplaba toda la cadena, desde la preparación de los precursores a los propios materiales, para por último ver su comportamiento mecánico y ser capaces de comprender las causas y saber en qué puntos actuar para mejorar el proceso global. Fue una importante experiencia que representó un ejemplo de apuesta de éxito de la colaboración interdisciplinar, aportando cada uno su conocimiento y experiencia en el marco de un diálogo fluido y enriquecedor. Continuamos esta colaboración a lo largo de los años con otros muchos proyectos.



Figura 9. Jesús Alberto Pajares, director del INCAR de 1988 a 2003.

2. Evolución histórica de los materiales de carbono. El grafito y la revolución de la nanotecnología

Antes de comenzar con los materiales de carbono, me gustaría hacer una pequeña aclaración semántica. A diferencia del inglés que dispone de palabras diferentes para hacer referencia a material de carbono y carbón, carbon y coal, y que no ofrece lugar a duda, en nuestro idioma resulta más ambiguo. En aquellos ambientes científicos en los que se trabajó con carbón mineral, la tendencia es utilizar el término material de carbono, mientras que aquellos que han trabajado con carbón vegetal y más próximos al mundo de los carbones activados, es a utilizar carbón para ambos. El Grupo Español del Carbón (Spanish Carbon Group)³, en el que se integran la mayoría de los científicos trabajando en carbón (mineral y vegetal) y materiales de carbono, propiamente dichos, ha elaborado un sistema de nomenclatura que armoniza criterios ⁴.

Ante la pregunta ¿por qué ese extraordinario interés en los materiales de carbono? Voy a ir anticipando algunas de las razones que lo justifican, si bien espero que al final de la exposición las hayan deducido por ustedes mismos en base a los hechos mostrados.

Desde hace milenios y hasta la actualidad, los materiales de carbono han contribuido al desarrollo de la humanidad en diversas aplicaciones que van desde la fabricación de herramientas y armas para la vida cotidiana hasta materiales estructurales y electrónicos avanzados, todos ellos con un impacto significativo en la historia. Les voy a hacer un pequeño recorrido por aquellos materiales que han representado hitos importantes desde el punto de vista de su impacto social, científico o tecnológico.

En la Prehistoria, en la edad de Piedra, los humanos comenzaron a usar el carbón vegetal (no es un material de carbono en el sentido estricto, se trata de un material carbonoso) en pigmentos para el arte rupestre. Durante la Edad de Bronce se produce un proceso importante de desarrollo de la metalurgia que se emplea en la fabricación de herramientas, armas y objetos diversos y marcó un avance significativo en la tecnología de la época. El carbón vegetal proporcionaba el calor necesario para fundir los minerales y también ayudaba a eliminar impurezas en el proceso de fundición. Durante la Edad de Hierro, el carbón vegetal añadiría al aporte de la energía necesaria en el proceso de fundición, la liberación de monóxido de

³ Jornada Conmemorativas del 25 Aniversario del GEC 1991-2016. Grupo Español del Carbón, Zaragoza 2016.

⁴ Menéndez JA, Rodríguez-Reinoso F. *Carbón vs carbono*, Boletín del Grupo Español del Carbón 1, 2005, 1.

carbono, que reaccionaba con el mineral de hierro para reducirlo a su forma metálica. Esta técnica, conocida como reducción al carbón, permitía obtener hierro maleable y forjarlo en diversas formas.

El uso del **grafito** se remonta a culturas antiguas en diferentes partes del mundo. Los egipcios fueron de los primeros en utilizar una sustancia negra y suave para marcar superficies y escribir en papiros, o sea grafito. Sin embargo, el término "grafo" (grafito) se acuñó por primera vez en Inglaterra en el siglo XVI. El nombre "grafo" proviene de la palabra griega "graphein", que significa "escribir". Pero no fue hasta el siglo XVIII cuando se comenzó a utilizar en la fabricación de lápices y otros utensilios de escritura. Es a finales del siglo XIX, cuando se desarrollaron métodos para la producción de grafito sintético. El cuándo y dónde fue descubierto es objeto de discusión, vamos a quedarnos con la versión más poética...

Una tarde del año 1564 una tempestad extraordinariamente fuerte derribó un enorme árbol cerca del poblado de Borrowdale, en Cumberland, Inglaterra. Debajo del sitio donde habían estado sus raíces apareció una masa de cierta sustancia negra de aspecto mineral, desconocida hasta entonces: era una veta de plombagina, o "plomo negro". Fue el grafito más puro encontrado en ese país y posiblemente en el mundo entero. Los pastores de los alrededores comenzaron a usar pedazos de este material para marcar sus ovejas.....

En 1924 J.D. Bernal elucidó la estructura del grafito (Figura 10), siendo uno de los hitos más relevantes en la historia de los materiales carbono⁵.



Figura 10. John Desmond Bernal (1901-1971). Descubridor de la estructura del grafito

⁵ Bernal JD. *The sage*, Proc Roy Soc 106A, 1924; 749.

Entre 1940-1960 se intensificó la investigación sobre el grafito para culminar, entre 1960-1970, con el desarrollo de los compuestos de intercalación de grafito en los que se insertan moléculas o iones entre las capas de átomos de carbono que lo constituyen⁶. Estos compuestos tienen diversas aplicaciones en áreas como la energía, la electrónica, la química y la biomedicina.

El grafito, y los materiales grafiticos (con estructura próxima a la del grafito), además de seguir utilizándose en aplicaciones convencionales y de alta tecnología, han reforzado su protagonismo en los últimos años, por ser una de las materias primas para la producción de grafeno. En 1986 Harry Marsh ya anticipó que *“aunque el diamante despierte más pasiones que el grafito, es la estructura cristalina del grafito la que dominará las discusiones en el mundo de los materiales de carbono”* (traducción libre).

“Although diamond has a greater emotional appeal than graphite as an allotrope of carbon structure, it is the graphite lattice which dominates discussions of structure within carbons”.

Harry Marsh (1986)

H. Marsh, “Structure in carbons”, in: Carbon and Coal Gasification, Eds. J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986.



Los carbones activados aparecen a finales del siglo XVIII como resultado de los esfuerzos para mejorar la calidad del aire y del agua. En la actualidad, se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones fundamentalmente relacionadas con medio ambiente y salud, tales como purificación de agua y aire, eliminación de contaminantes y en sistemas de almacenamiento electroquímico de energía.

Ya en el siglo XX, en los años 60 se desarrollan las fibras de carbono, las cuales han revolucionado la industria aeroespacial y de la construcción, entre otras. Se trata de materiales ligeros y resistentes, que se han utilizado como refuerzo de una variada gama de materiales que actúan como soporte y constituyen los materiales compuestos.

Más recientemente nos encontramos con los nanomateriales de carbono. En los años 80 aparecen los fullerenos con su extraña forma esférica de balón de fútbol,

⁶ Forsman WC, Dziemianowicz T, Leong K, Carl D. *Graphite intercalation chemistry: an interpretive review*, Synthetic Metals 5, 1983, 77.

integrada nada menos que por 60 átomos de carbono. Seguidamente, en los 90, se descubren los nanotubos de carbono, caracterizados por su extraordinaria ligereza y resistencia, se hablaba entonces de ascensores espaciales. A principios del siglo XXI, cuando ya parecía que todo estaba descubierto, se logran separar las capas que integran el grafito y nos encontramos con nuestro protagonista, el grafeno⁷.

A pesar de que aparentemente el descubrimiento de las tres últimas formas alotrópicas de carbono (fullerenos, nanotubos y grafeno) se ha producido en un corto y reciente periodo de tiempo (1985-2004), estos materiales ya habían sido previstos, descubiertos o descritos mucho tiempo atrás, aunque no se les había dado importancia o no se había apreciado todo su potencial. De hecho, ya se hablaba del grafeno a principios de los años 40, a raíz de los primeros estudios en profundidad sobre el grafito para la realización de cálculos teóricos de propiedades eléctricas. En los años 60 se realizaron los primeros intentos de preparar láminas delgadas de grafito. El término grafeno se propuso ya en 1986 para definir a cada una de las capas del grafito, pero hasta 2004 se pensó que era imposible aislarlo por ser termodinámicamente inestable. Ese año, Konstantin Novoselov y Andrew Geim (Figura 11) aislaron el grafeno en la Universidad de Manchester. Por ese motivo fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 2010.



Figura 11. Konstantin Novoselov y Andrew Geim. Descubridores del grafeno.

En resumen, la evolución histórica de los materiales de carbono ha sido larga y diversa, y ha dado lugar a una amplia variedad de materiales con diferentes aplicaciones. Muchos nombres de científicos eminentes de todo el mundo lo han hecho posible y su labor pionera debe permanecer en nuestra memoria. Nombres como Harry Marsh, Francisco Rodríguez Reinoso, Harry Lister Riley, Rosalind Elsie Franklin, Geoffrey H. Taylor, Juan de Dios López-González, Hanns-Peter Boehm, Eric Fitzer, Isao Mochida, Brian Rand, y otros muchos.

⁷ Boehm HP. *Graphene-how a laboratory curiosity suddenly became extremely interesting*, *Angewandte Chemie International Edition* 49(49), 2010, 9332.

El descubrimiento y la investigación de los nanomateriales ha tenido un gran impacto en la evolución de los materiales de carbono y ha llevado a importantes avances en la ciencia y la tecnología. El hecho de tener dimensiones en la escala nanométrica les confiere propiedades únicas y sorprendentes que iremos analizando a lo largo de esta exposición.

3. El “carácter único” de los materiales de carbono. Variedad de estructuras y de aplicaciones

Como química que soy, y sin riesgo de equivocarme, diría que la química está en la base de ese carácter único de los materiales de carbono que permite o propicia una gran variedad de estructuras, propiedades y aplicaciones. El secreto reside en la capacidad del átomo de carbono para formar distintos tipos de enlaces consigo mismo o con otros elementos (enlaces simples, dobles y triples) y configurar estructuras lineales, cíclicas, ramificadas o tridimensionales, generando una gran variedad de arquitecturas (Figura 12). Como resultado, estos materiales tienen propiedades físicas y químicas características que les hacen adecuados para una amplia variedad de aplicaciones, pudiendo adaptarse a muy distintas condiciones ambientales y químicas. Así, los materiales de carbono pueden ser extremadamente densos o porosos, frágiles o resistentes, aislantes o conductores.

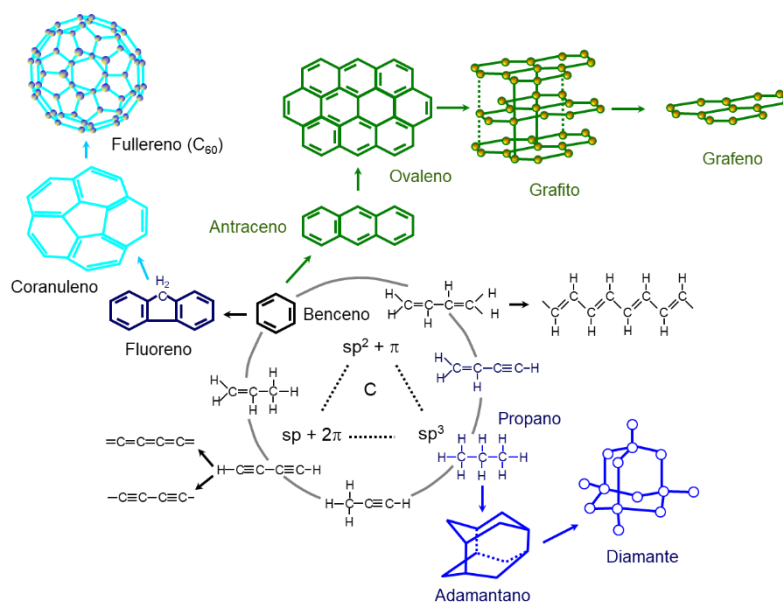


Figura 12. Versatilidad del elemento carbono.

El diamante es un aislante eléctrico, no conduce los electrones, mientras que el grafito es un buen conductor eléctrico, los electrones circulan por su estructura con facilidad, la cual ofrece una baja resistencia a su paso. En el diamante, el carbono completa su capa de valencia mediante cuatro enlaces covalentes fuertes, con

ángulos de 109° , que le confieren forma de tetraedro. Por eso tiene esa estructura densa, muy compacta e isotrópica, es decir, con propiedades equivalentes en todas las direcciones.

En el grafito, el carbono “elige” otra opción distinta, formando tres enlaces covalentes en el plano, a 120°C , y un cuarto enlace más débil entre átomos de un plano superior e inferior. Estos enlaces son débiles porque los electrones se encuentran repartidos en toda la estructura, deslocalizados. Como resultado, el grafito es un material muy anisótropo, es decir, que sus propiedades no son iguales en todas direcciones. En el plano, donde los enlaces son covalentes y fuertes, el grafito es resistente, pero entre los planos, las uniones son débiles, y se deslaminan o exfolian fácilmente. Por estas razones, el grafito tiene unas excelentes propiedades de fricción y es el precursor por excelencia del grafeno.

El grafito no está solo, sino que cuenta con una extensa familia de materiales grafitizables. Materiales que, de forma natural, o inducida por efecto de la temperatura, poseen una estructura que se acerca a la suya propia, pero sin alcanzar su grado de perfección, de orden estructural (Figura 13). Aunque los átomos de carbono se unan de la misma forma, presentan cierto desorden e imperfecciones. Estos materiales tienen distintas propiedades que van a venir determinadas por ese nivel de orden, por cómo de perfecta sea su estructura. En el extremo opuesto al grafito, estarían materiales como los carbones activados.

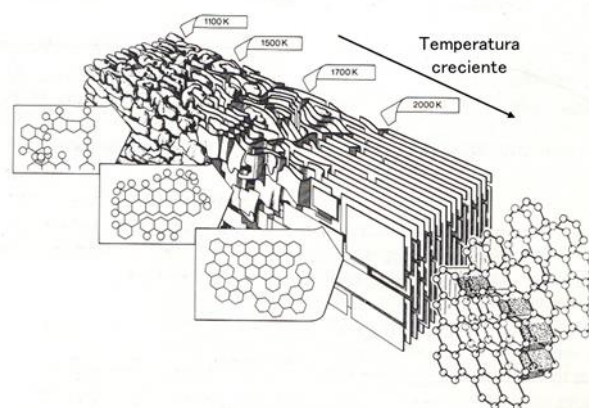


Figura 13. Efecto de la temperatura en el orden estructural de los materiales de carbono grafitizables.

Me gustaría recordar en este punto la figura de Rosalind Franklin, que además de investigar en la estructura del ADN, por lo que nunca ha sido reconocida, contribuyó de forma destacada al estudio de los materiales grafitizables y no grafitizables (Figura 14)⁸.

⁸ Franklin RE. *Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons*, Proc Roy Soc A 209, 1951, 196.



Figura 14. Rosalind Franklin (1920-1958).

En los nanomateriales, fullerenos, nanotubos y grafeno, el carbono se reinventa y pasa de las tres dimensiones del diamante y el grafito, a la estructura unidireccional de los nanotubos, la forma esférica de los fullerenos y finalmente a las dos dimensiones en el plano del grafeno (Figura 15).

La forma esférica de los fullerenos se consigue por la presencia de estructuras pentagonales junto con las hexagonales. Haciendo un poco de historia, esta estructura ya fue visionada por Leonardo Da Vinci en su obra Ucocedron Abscisus Vacuus (Figura 16).

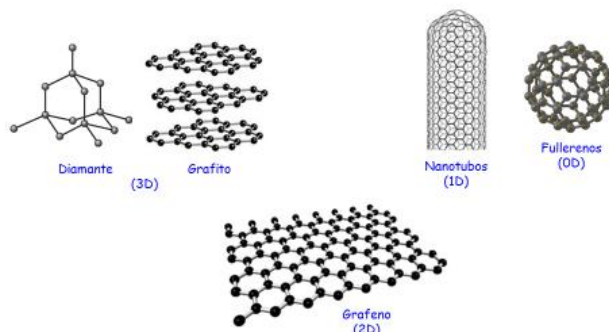


Figura 15. Configuración espacial de las formas del carbono.

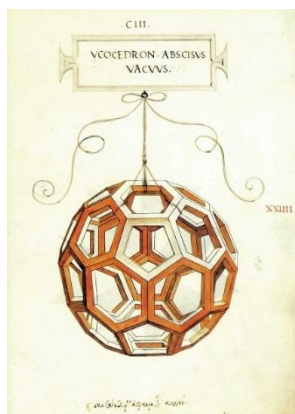


Figura 16. Ucocedron Abscisus Vacuus de Leonardo Da Vinci.

Su descubrimiento despertó gran interés, tanto por la belleza de estas moléculas, como por sus propiedades, entre las que destacan la formación de cristales moleculares que pueden ser dopados con metales y la posibilidad de modificar sus propiedades electrónicas, dando lugar a materiales con comportamiento metálico o semiconductores. Por otro lado, interaccionan de forma especial con la luz, también se pueden unir con moléculas (funcionalizar) con actividad biológica para su uso como agente terapéutico. Si bien el paso del tiempo ha constatado que las grandes expectativas despertadas por los fullerenos no han llegado a cumplirse plenamente, desde el punto de vista científico, su descubrimiento ha sido de gran trascendencia y se sigue investigando sobre ellos.

Los nanotubos, como su nombre indica, son tubos de carbono de muy pequeño diámetro, menor de 10 nm, que pueden considerarse el resultado de enrollar una lámina de grafeno, con una parte que los cierra que es la mitad de un fullereno. Existen nanotubos de pared simple y nanotubos de pared múltiple, que consisten en cilindros coaxiales.

Los nanotubos de carbono despertaron gran interés, por sus propiedades “excepcionales”, electrónicas, resistencia, flexibilidad, entre otras, al igual que ocurrió con los fullerenos. Se iban a utilizar en todo, llegándose incluso a decir que se podría construir un cable para llevar cargas a órbita, gracias a su gran resistencia y ligereza. Desde el punto de vista teórico es correcto, pero no se puede trasladar a la realidad, a materiales reales que se pueden fabricar.

Las cantidades que se producen no son grandes. Muchas veces no se obtienen muestras homogéneas, por lo que las propiedades se entremezclan. Además, están acompañados de otras formas de carbono sin estructura definida, que llamamos carbono amorfo, con otras propiedades. En su preparación se precisa el uso de metales como catalizadores que son difíciles de eliminar en la muestra final, alterando también su comportamiento. Esto va unido al problema de su dispersión para posterior utilización.

A pesar de todos estos problemas, los nanotubos de carbono alcanzaron un mayor grado de desarrollo y aplicación que los fullerenos. Algunas de dichas aplicaciones incluyen nanosensores químicos y biosensores (por la capacidad que tienen de funcionalización con moléculas específicas), sondas en microscopios de fuerza atómica (ya que con una punta de menores dimensiones se pueden obtener imágenes más precisas y de mayor resolución), electrónica, soporte de catalizadores en reacciones químicas y refuerzo de polímeros para algunas aplicaciones concretas (no para un uso masivo).

Por último, el grafeno, del que hablaremos en detalle más adelante, en el que el átomo de carbono se manifiesta en todo su esplendor. Se trata de una lámina de átomos de carbono de un átomo de espesor, con una estructura en dos dimensiones tipo panal de abeja.

Y si el grafeno ha despertado tanta expectación, es porque tiene unas propiedades excepcionales, como son:

- ✓ Elevada conductividad térmica y eléctrica
- ✓ Gran elasticidad y resistencia
- ✓ Transparencia
- ✓ Ligereza
- ✓ Posibilidad de reaccionar con muchas sustancias
- ✓ Biocompatibilidad

La combinación de todas estas propiedades en un solo material, es lo que lo hace único.

La explicación a las propiedades excepcionales del grafeno la encontramos en el enlace de los átomos de carbono. Como en el grafito, los enlaces en el plano son fuertes, lo que hace que la lámina en el plano tenga una gran resistencia. Fuera del plano, por encima y debajo de éste, tenemos una nube electrónica deslocalizada, mayor cuando no está compartida con otra capa superior, lo que le da al grafeno esas propiedades electrónicas tan especiales.

La transparencia y elasticidad se la da el pequeño espesor de la lámina. La ligereza y biocompatibilidad se la da el propio átomo de carbono. No obstante, no se debe olvidar que estas propiedades excepcionales corresponden a una lámina perfecta de grafeno, casi diríamos teórica, que en la práctica es difícil de obtener, o al menos en el tamaño deseado. A medida que perdemos perfección, bien por la aparición de defectos, bien por el aumento del número de capas, las propiedades se ven modificadas notablemente. La dificultad de tener un material con todas estas propiedades condiciona el uso real del grafeno de acuerdo con las expectativas creadas. Pero aun así sigue siendo un material excepcional que además posee la virtud de “entenderse” bien con otros materiales como metales, cerámicos y polímeros.

4. Materias primas y proceso de carbonización. El papel de la química

Si bien todos los componentes en la cadena de preparación de un material son importantes, yo diría que el precursor utilizado como materia prima, su conocimiento y la capacidad de adecuar el procedimiento de preparación, tanto a sus características como a las propiedades deseadas del material final, es fundamental. Es lo que nos permite diseñar materiales a la carta y optimizar todo el proceso.

Los materiales de carbono se pueden obtener a partir de una amplia gama de materias primas que contienen carbono, como el propio grafito, los hidrocarburos, la biomasa y los polímeros. La elección de la materia prima dependerá del tipo de material de carbono que se quiera producir y de las propiedades que se quieran obtener.

Hemos visto que el grafito es una forma cristalina de carbono que se encuentra en la naturaleza y se utiliza como materia prima para la producción de materiales como el grafeno. El grafito también se puede sintetizar a partir de derivados del carbón y del petróleo, comercializándose fundamentalmente a partir de estos últimos. Estos derivados se pueden someter a procesos químicos para producir materiales de carbono fundamentalmente grafitizables, es decir, susceptibles de adquirir estructuras próximas a las del grafito. Es precisamente sobre estos procesos y este tipo de materiales en los que voy a hacer especial hincapié por sus implicaciones y por ser objeto de una buena parte de mi carrera científica.

Los precursores de los materiales de carbono grafiticos tienen en común el estar integrados por mezclas de hidrocarburos aromáticos ricos en carbono, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Pueden ser hidrocarburos puros, extensamente estudiados y utilizados por empresas niponas, fundamentalmente para la producción de fibras de carbono grafiticas, o derivados del carbón y del petróleo, las breas. Aunque a día de hoy los productos de origen fósil se asocian a no sostenibles al no ser renovables y a contaminación, quiero dejar bien claro que han sentado la base del conocimiento para el desarrollo de materiales de carbono avanzados, que han facilitado el desarrollo de la alta tecnología y que nos están permitiendo utilizar ese conocimiento en la búsqueda de materias primas alternativas y de tecnologías sostenibles. La sostenibilidad no es nueva en este mundo en el que desde siempre se ha buscado la revalorización y el reciclado de los subproductos.

La preparación de materiales de carbono a partir de breas, de mezclas de HAP, lleva implicado un proceso térmico en atmósfera inerte. La transformación irreversible de brea isótropa en coque anisótropo requiere un calentamiento controlado a temperaturas superiores a 600 °C. Durante el mismo tienen lugar una serie de procesos físicos y químicos que conducen a la formación de una fase líquida y fluida conocida como mesofase que cuando solidifica da lugar al coque. La estructura y propiedades del coque vienen determinadas por el comportamiento de la brea durante la etapa de formación y desarrollo de la mesofase, lo cual a su vez depende de la composición química de la brea de partida.

El proceso de carbonización es extremadamente complejo, como cabría esperar teniendo en cuenta la complejidad de la brea (miles de compuestos de distinto tamaño molecular y composición) y la temperatura a la que transcurre el proceso. Lo más significativo es el crecimiento molecular y la formación final de estructuras cristalinas tipo grafito (Figura 17).

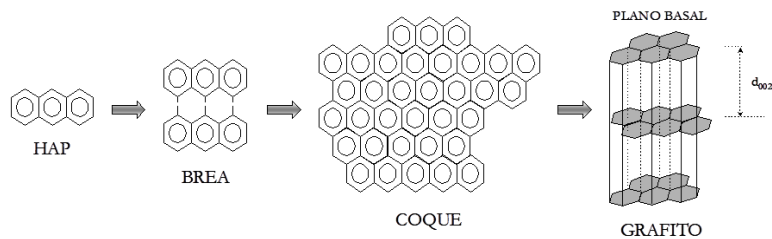


Figura 17. Esquema del proceso de carbonización.

Durante el proceso de carbonización, inicialmente la brea reblandece para formar una fase fluida, homogénea e isótropa. Con el incremento de la temperatura del proceso, se producen tanto la destilación de aquellos compuestos que son estables a su punto de ebullición como una serie de reacciones químicas que conducen a la formación de estructuras aromáticas condensadas de elevado peso molecular. El mecanismo por el que transcurren estas reacciones es difícil de establecer si bien la reacción química dominante es una polimerización deshidrogenativa a través de radicales libres, hecha la salvedad de que en el sentido estricto no es una polimerización, por no ser un único monómero el que se repite. Además de éstas, tienen lugar otro tipo de reacciones como isomerizaciones y reagrupamientos moleculares que hacen difícil relacionar el curso seguido durante la polimerización y la estructura final. Si se tiene en cuenta el elevado número de compuestos que constituyen la brea y que las reacciones de polimerización pueden tener lugar no sólo entre moléculas de un mismo compuesto sino entre moléculas de distintos compuestos, se puede tener una idea de la extraordinaria complejidad del proceso de carbonización de las breas.

El conjunto de todas estas reacciones químicas conduce a la formación de macromoléculas, en torno a los 450° C con una estructura laminar ordenada (mesógenos), las cuales se unen entre sí mediante fuerzas de *Van der Waals* en apilamientos paralelos, dando lugar a una fase cristalina comparable a los cristales líquidos propios de algunos compuestos orgánicos en su cambio de fase.

Estos apilamientos, aunque no se encuentran conectados, presentan un alto grado de compactación y son capaces de segregarse del medio isótropo, formando pequeñas esferas, ópticamente anisótropas, que constituyen lo que se denomina mesofase. Curiosamente la mesofase fue descubierta en una intrusión ígnea de una veta de carbón en Australia por Geoffrey H. Taylor (Figuras 18 y Figura 19)⁹.

⁹ Brooks JD, Taylor GH. *The formation of graphitizing carbons from the liquid phase*, Carbon 3(2), 1965, 185.



Figura 18. Geoffrey H. Taylor.
Descubridor de la mesofase.



Figura 19. Representación artística de la intrusión ígnea en la capa de carbón con las esferas de mesofase.

El inicio de la mesofase es un proceso instantáneo y homogéneo dentro de la fase isotrópica de la brea. Conforme aumenta la temperatura o el tiempo de residencia, un mayor número de moléculas adquieren las dimensiones adecuadas para ser incorporadas a las esferas de mesofase ya formadas. En ocasiones si el proceso de carbonización es rápido, predomina la formación de nuevas esferas, pero cuando las condiciones de viscosidad son favorables, las esferas entran en contacto, chocan y se funden dando lugar a esferas de mayor tamaño (Figura 20). A este último fenómeno se denomina coalescencia. La microscopía óptica de luz polarizada es una herramienta muy útil para la identificación y seguimiento de la formación de la mesofase. Mediante la utilización de una placa de retardo se generan distintos colores de interferencia en función de la orientación del cristal en relación con el plano de polarización de la luz que facilitan su observación.

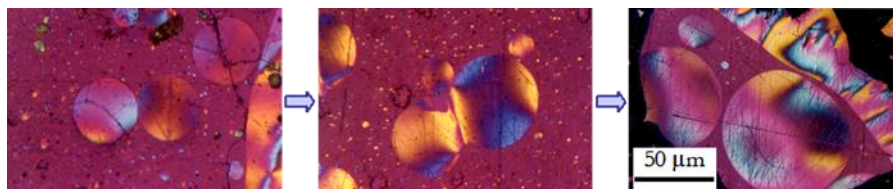


Figura 20. Fenómeno de coalescencia de la mesofase. Imágenes obtenidas al microscopio óptico con luz polarizada.

El crecimiento y coalescencia de la mesofase continúa hasta que la viscosidad del sistema alcanza un valor tal que impide la movilidad, produciéndose la solidificación a coque, al material de carbono, en torno a los 600°C. La microestructura cristalina que presenta el coque es exactamente la misma que tenía la mesofase antes de endurecer. El tamaño, morfología y orientación que presentan estas microestructuras cristalinas bajo el microscopio óptico constituye lo que se denomina textura óptica (Figura 21). Al igual que en la mesofase, la generación de colores de interferencia facilita la caracterización estructural de estos materiales. Cuando una brea no pasa a través de esa fase plástica y fluida que es la mesofase, el coque que origina es isotrópico. Dentro

de los coques anisótropos se puede distinguir estructuras de distinto tamaño que van desde mosaicos ($< 10 \mu\text{m}$) a dominios ($10\text{-}60 \mu\text{m}$) y dominios fluidos ($> 60 \mu\text{m}$)¹⁰.

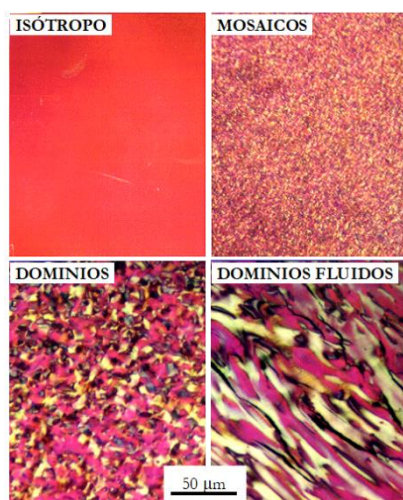


Figura 21. Fotografías obtenidas al microscopio óptico con luz polarizada, mostrando coques con estructuras cristalinas de distinto tamaño.

La microestructura del coque viene determinada por las características del precursor y las condiciones en que se realiza el proceso de carbonización. Es la que determina propiedades del coque tan importantes como la dureza, resistencia eléctrica y mecánica, conductividad térmica, estabilidad frente a la oxidación, etc. Una textura óptica de dominios fluidos orientados confiere alta resistencia a la tensión y alto módulo de *Young*, alta conductividad (eléctrica y térmica) y un coeficiente de expansión térmica muy pequeño (próximo a cero). Por tanto, es la más apropiada para materiales que tengan que soportar altas temperaturas y condiciones extremas, así como proporcionar fuertes disipaciones de energía (por ejemplo, electrodos de grafito o materiales compuestos de carbono en frenos de aviones).

Los materiales con texturas ópticas de pequeño tamaño (mosaicos) son homogéneos, compactos y resistentes en todas las direcciones. Estas texturas son las preferidas para materiales en aplicaciones mecánicas (juntas, pistones, etc.) y electrodos poligranulares (electrodos para el mecanizado por electroerosión).

Si esos coques anisótropos se sometiesen a temperaturas superiores a 2000°C generarían materiales grafiticos, tanto más próximos al grafito cuanto más ordenada sea su estructura.

La elección del precursor aromático y las condiciones de procesamiento permiten predeterminar la estructura del material de carbono en función de su posterior

¹⁰ Forrest M, Marsh H. *Theoretical and experimental approaches to the carbonization of coal and coal blends*, Coal and coal Products: Analytical Characterization Techniques, Ed. Fuller Jr EL, ACS Symposium Series 205, Washington DC, 1982, 1.

aplicación, es decir, diseñar materiales a la carta. Aún más, se pueden modificar precursores como las breas comerciales y mejorar sus propiedades para orientarlas a aplicaciones concretas¹¹. Tarea en la que quiero destacar la fuerte implicación de Marcos Granda. Es el caso de una brea comercial que por tratamiento térmico controlado genera un precursor óptimo para producir breas de mesofase (de mayor valor) y a partir de ésta obtener fibras de carbono de distintas especificaciones y también grafitos poligranulares (Figura 22).

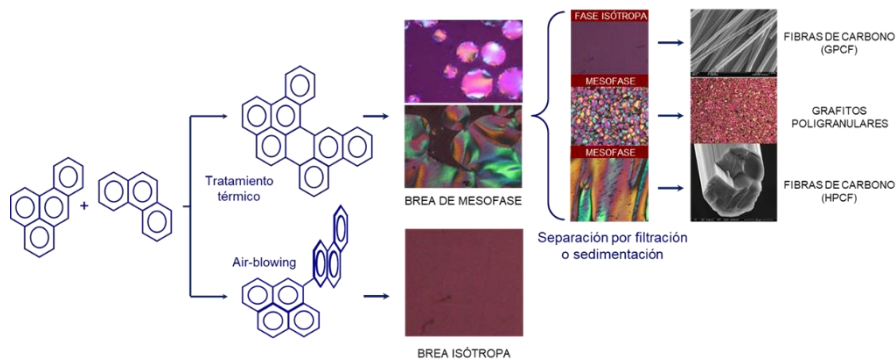


Figura 22. Modificación de breas comerciales para la preparación de diversos materiales de carbono avanzados como fibras y grafitos poligranulares .

Incluso a partir de un mismo precursor se pueden obtener distintos materiales con la simple modificación de las condiciones de procesado.

5. Materiales avanzados. Materiales compuestos carbono-carbono

Antes de adentrarnos en el mundo de los materiales de carbono avanzados, concretamente en los materiales compuestos carbono-carbono, permítanme una breve reflexión sobre lo que representan estos materiales para el desarrollo tecnológico, el binomio nuevo materiales/nuevas tecnologías. Las nuevas tecnologías requieren la utilización de materiales especiales, materiales en muchos casos todavía no disponibles comercialmente, pero también nuevas formas de unir materiales disimilares, nuevas propiedades y nuevas funcionalidades, requeridas en sectores estratégicos como son la fusión nuclear, la defensa, el espacio y la aeronáutica. Es decir, los nuevos materiales posibilitan la existencia de nuevas tecnologías, pero al mismo tiempo las nuevas tecnologías permiten el diseño experimental de materiales cada vez más sofisticados, con propiedades a la carta. Y ahí nos encontramos con la versatilidad de los materiales de carbono. Para hacernos una idea, el mercado de los materiales avanzados de carbono estructurales representó 2,4 billones de dólares en 2015 y 3,3 billones en el 2020.

¹¹ Granda M, Santamaría R, Menéndez R. *Coal-tar pitch: composition and pyrolysis behavior*, Chemistry and Physics of Carbon 28, 2003, 263.

¿Qué mejor manera de aprovechar el gran potencial de la diversidad estructural de los coques que como soporte de la fibra de carbono para llevar al máximo la sinergia de estos dos materiales? Hablamos de los materiales compuestos carbono-carbono (C/C).

Por material compuesto se entiende, todo material no monolítico, integrado por dos o más componentes físicamente distinguibles y mecánicamente separables, combinados para formar un producto único de propiedades superiores a las de los componentes individuales. Si se considera que los materiales compuestos son normalmente requeridos por sus propiedades estructurales, se puede restringir su definición a aquellos materiales que contienen un refuerzo (fibras, tejidos o partículas) soportado por una matriz (Figura 23). Una categoría especial la constituyen los denominados materiales compuestos fibrorreforzados. En este tipo específico de materiales, el refuerzo lo desempeñan fibras de alta resistencia y rigidez que determinan el comportamiento mecánico del material, mientras que la matriz tiene por misión asegurar la continuidad del sistema, mantener el refuerzo en la posición y orientación requeridos, proteger al refuerzo del deterioro mecánico y químico, distribuir el esfuerzo y evitar la propagación de grietas.

En la actualidad existe en el mercado una gran variedad de fibras (carbono, metal, vidrio, etc.) y matrices (cerámicas, plásticas, metálicas, carbono, etc.), cuya combinación da lugar a una amplia y variada gama de materiales compuestos. Dentro de esta gama cabe destacar los materiales compuestos C/C preparados con fibras de carbono y un precursor de matriz grafitizable. De esta combinación resultan materiales con unas características únicas ya que, a la alta resistencia mecánica, rigidez y tenacidad de las fibras añaden las inigualables propiedades refractarias del carbono.

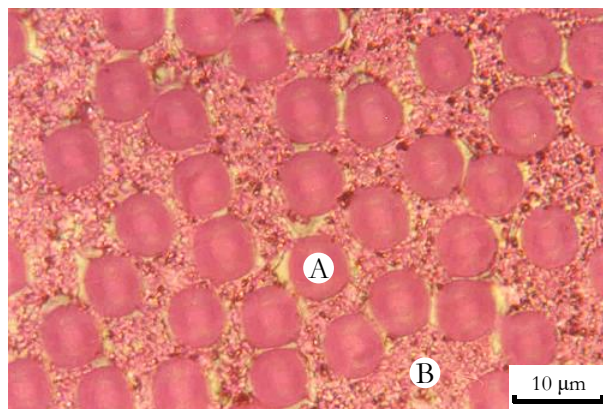


Figura 23. Imagen obtenida al microscopio óptico de la sección transversal de un material compuesto C/C unidireccional. (A) fibras PAN; (B) matriz de carbono con textura óptica tipo mosaico.

Los materiales compuestos C/C pueden utilizar refuerzos multiformes, desde unidireccionales hasta n-direccionales, lo que permite diseñar materiales con

propiedades preestablecidas que se adaptan a las condiciones de operación a las que van a ser sometidos. Son materiales únicos para su utilización en el campo de la alta tecnología (aeronáutica, aeroespacial, militar, etc.) porque soportan esfuerzos a elevadas temperaturas, mantienen sus propiedades en condiciones extremas (incluso las mejoran), muestran una elevada conductividad térmica y resistencia al choque térmico, son biocompatibles y químicamente inertes. La supremacía de los materiales compuestos C/C es absoluta a altas temperaturas (Figura 24). Su bajo peso y excelentes propiedades mecánicas, resultan estratégicas en el campo de los materiales estructurales tanto desde el punto de vista económico como tecnológico.

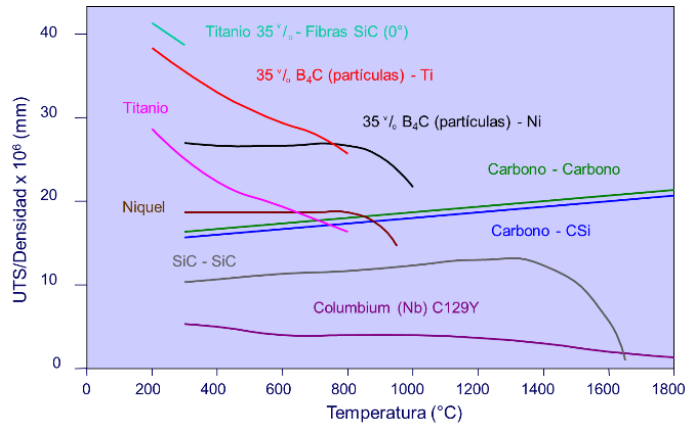


Figura 24. Variación del comportamiento mecánico de distintos materiales con la temperatura ¹².

En resumen, los materiales compuestos C/C son únicos en aplicaciones de alta temperatura. Sin embargo, su utilización queda restringida por su elevado coste, derivado fundamentalmente de la complejidad y duración de los procesos implicados en su fabricación. Mientras en EE.UU., Francia y el Reino Unido la aplicación de los materiales compuestos C/C ha estado fundamentalmente relacionada con la industria aeroespacial y militar, en Alemania ha sido orientada hacia su uso industrial.

Retomando nuestra implicación...

Aquel primer proyecto MAT91, al que hice referencia al comienzo, tenía como objetivo estudiar el efecto de la estructura cristalina de la matriz en el comportamiento mecánico del material compuesto, utilizando siempre el mismo tipo de fibra. La capacidad de cubrir toda la cadena, desde la selección y tratamiento del precursor de la matriz, pasando por la preparación, caracterización y ensayo del material, nos permitió posicionarnos a nivel nacional e internacional en el tema, con la colaboración inestimable de Química del Nalón, buena conocedora de las materias primas utilizadas. Y también de la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón, expertos en el estudio del comportamiento mecánico de estos materiales (Javier

¹² Savage G. *Carbon-Carbon Composites*, Ed. Chapman & Hall London 1992, 32.

Belzunce y Jaime Viña Olay), quienes, en términos coloquiales, se esforzaban en romper los materiales que con tanto esmero preparábamos. No puedo olvidar las dificultades iniciales del proceso de preparación que se superaron con una estancia del entonces becario del proyecto Juan José Fernández (hoy en la plantilla de Química del Nalón) en la Universidad de Leeds. Ese proyecto abrió la puerta a otros, nacionales y europeos, y a colaboraciones con empresas como la americana Aligned Signal Aerospace o la Sociedad Europea de Propulsión (SEP), en Francia, para la mejora de prestaciones de los sistemas de frenado del sector aeronáutico. Colaboraciones intensas que incluían el desplazamiento de la entonces becaria de doctorado Clara Blanco (hoy científica del CSIC en el INCAR y coordinadora de la plataforma de transición energética sostenible del CSIC TRANSENER) a los laboratorios de la empresa americana.

Si bien en un principio se planteó el estudio de la matriz como una primera fase para luego abordar el efecto de distintos tipos de fibra, he de confesar que durante diez años se siguió utilizando la misma fibra, PAN, y manipulando la matriz por el juego científico y tecnológico que ofrecía. Pudimos comprobar cómo la selección adecuada del precursor de la matriz determinaba la estructura y el comportamiento mecánico del material (Figura 25) ¹³.

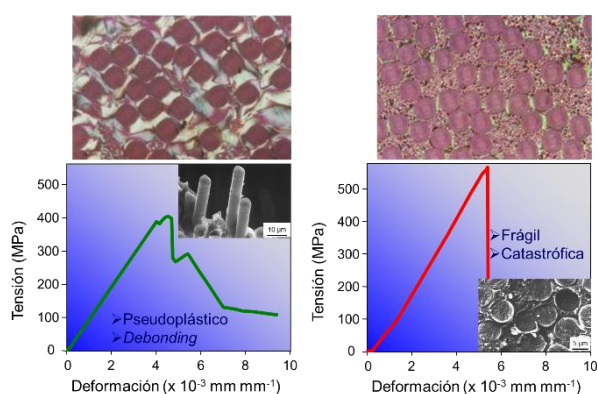


Figura 25. Efecto de la microestructura de la matriz en el comportamiento mecánico del material compuesto C/C.

La adecuación del precursor de la matriz mediante pretratamientos, a los que ya hice referencia, como es la modificación química de una brea comercial (tratamiento oxidativo o tratamiento térmico) permiten una mejora estructural, evitando la formación de grietas o fisuras que van en detrimento del comportamiento mecánico del material compuesto (Figura 26) ¹⁴. La repercusión de estos resultados difundidos por medio de artículos y ponencias en congresos internacionales (International

¹³ Figueiras A, Fernández JJ, Granda M, Bermejo J, Casal E, Menéndez R. *Influence of matrix precursor on the microstructure and mechanical properties of C/C composites*, Journal of Microscopy 177 (3), 1995, 218.

¹⁴ Menéndez R, Granda M, Fernández JJ, Figueiras A, Bermejo J, Bonhomme J, Belzunce J. *Influence of pitch air-blowing and thermal treatment on the microstructure and mechanical properties of carbon/carbon composites*, Journal of Microscopy 185 (2), 1997, 146.

CARBON Conferences) fue importante, abriendo la colaboración con grupos muy reconocidos de las universidades de Clemson (USA), Leeds y Nottingham (UK) y Kyushu (Japón), entre otras y empresas relacionadas con el sector aeronáutico y aeroespacial a las que ya ha hecho referencia.

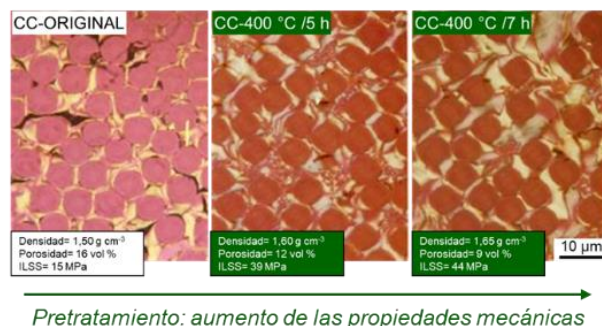


Figura 26. Mejora de las propiedades del material compuesto C/C mediante modificación del precursor de la matriz.

La experiencia inicial de los materiales compuestos unidireccionales se enriqueció con la utilización de refuerzos bi-direccionales y multidireccionales (preimpregnados).

Como colofón, he de destacar nuestra participación en el marco del proyecto europeo ExtreMat, para el desarrollo de materiales para condiciones extremas (temperatura, erosión química y física), con participación de 38 instituciones. Aprovechando el conocimiento adquirido en los años previos en el desarrollo de materiales compuestos, precursores de carbono altamente grafitizables y materiales de alta conductividad, se consiguió obtener materiales compuestos C/C de muy elevada conductividad térmica y con un comportamiento excelente frente a los ensayos de erosión química y física, especialmente en materiales dopados con nanopartículas de carburo de titanio¹⁵.

A principios del 2000 no podíamos prever que diez años más tarde retomaríamos la investigación en materiales compuestos, pero con un nuevo componente como el grafeno. En el marco de un proyecto del Plan Nacional coordinado con el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC) y la Universidad de Oviedo, trabajamos en el desarrollo de materiales compuestos en los que se añadía grafeno a la matriz polimérica para mejorar prestaciones como la conductividad térmica de los materiales resultantes.

¹⁵ Centeno A, Viña JA, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Menéndez R. *Influence of titanium carbide on the interlaminar shear strength of carbon fiber laminate composites*, Composites Science and Technology 71, 2011, 101.

6. La era del grafeno

Mi relación con el grafeno se inició en 2009, pocos años después de su descubrimiento, en el marco de un proyecto CONSOLIDER que tenía como objetivo último la preparación de materiales con capacidad de reconocimiento molecular para la retención sucesiva de compuestos generados en los procesos industriales. Dentro del consorcio, liderado por el Prof. Avelino Corma, nuestra tarea consistió en la preparación de grafeno para su uso como soporte de catalizadores y en contribuir al diseño de una nueva familia de nanomateriales híbridos de conformación tridimensional.

La elección del grafeno entre los nanomateriales conocidos, como podrían ser los nanotubos, no fue casual. Nuestro sentido común nos aconsejó comenzar por el camino por el que podíamos transitar más fácilmente de acuerdo con nuestros conocimientos y poder acortar así los tiempos necesarios para la generación de materiales que serían utilizados por otros grupos del proyecto.

Si nuestra historia con los materiales compuestos nos había abierto las puertas a un mundo increíble, el grafeno lo superó con creces. A lo largo de estos 14 años los materiales fueron cambiando, en base a nuestro propio aprendizaje y adaptándose a muy diversas aplicaciones. Desde sistemas de telecomunicaciones, a dispositivos de almacenamiento de energía, materiales compuestos, sensores o aplicaciones biomédicas, entre otras. A día de hoy seguimos sorprendiéndonos con estos materiales y seguimos trabajando en ellos.

6.1. Como obtener grafeno. Materiales grafénicos

La sorpresa más fascinante con que nos hemos encontrado al adentrarnos en el mundo del grafeno fue, al igual que nos sucedió con el grafito, descubrir la existencia de una extensa familia en la que el grafeno se muestra en muy variadas formas abriendo camino a infinidad de aplicaciones.

Comienzo con una descripción de los procedimientos de preparación más habituales, contextualizando su potencial, ventajas, limitaciones, todos aquellos aspectos que puedan ayudarnos a conocer más de este extraordinario material.

Los procedimientos de obtención de grafeno se agrupan en dos familias (Figura 27): los que en inglés se denominan top-down (de grande a pequeño, método descendente), en los que, partiendo de un material macroscópico, masivo, como el grafito, se llega a uno más pequeño como el grafeno. Y los denominados bottom-up (de pequeño a grande, método ascendente), en los que, a partir de unidades pequeñas, como átomos o moléculas, se conforma una estructura de mayor tamaño, en este caso el grafeno.

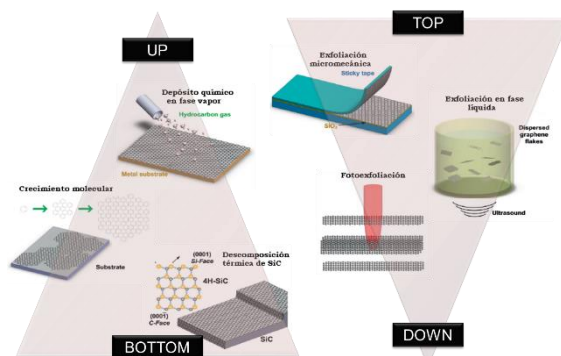


Figura 27. Procedimientos de obtención de grafeno¹⁶.

Entre los procedimientos típicos están la exfoliación mecánica de grafito utilizada por sus descubridores (método descendente), el depósito de carbono en fase vapor (método ascendente), y la vía química a partir de grafito (método descendente).

Estos métodos permiten obtener grafeno de distinta calidad (con distinto grado de perfección estructural, distinto tamaño de lámina y distinto número de capas), y con distintas características y propiedades, como iremos viendo. Como siempre ocurre, a mayor calidad mayor coste.

La exfoliación mecánica produce grafeno de muy buena calidad y con un gran tamaño de lámina, pero en cantidades muy pequeñas. Se trata pues de un proceso no escalable, y por lo tanto su uso se limita a investigación básica, es decir, para estudios muy concretos.

Un método que sí permite el escalado, y que en principio respeta la calidad del grafeno, es el depósito químico en fase vapor (CVD). Es un método ascendente, en el que a partir de gases que contienen carbono, como puede ser el metano, se puede obtener grafeno sobre distintos sustratos. El principal inconveniente es el coste del proceso, junto con el control de la calidad del producto obtenido. Se pueden obtener monocapas, y éstas se pueden transferir a distintos sustratos para su posterior aplicación. Sería un grafeno indicado para aplicaciones en electrónica y en celdas fotovoltaicas, por ejemplo. Una de las claves para obtener grafeno de alta calidad mediante este método es el sustrato sobre el que se hace el depósito, ya que éste tiene que ser muy perfecto, para que las potenciales imperfecciones no se reproduzcan en la lámina de grafeno que se está formando. Se suele utilizar cobre o también níquel.

El tercer método al que voy a referirme por ser uno de los más utilizados y, especialmente por ser el más cercano para mí, es la obtención de grafeno por vía química a partir de grafito, un método de bajo coste, que permite producir material a gran escala y que ofrece numerosas posibilidades, como verán a continuación (Figura 28).

¹⁶ Bonaccorso F, Lombardo A, Hasan T, Sun Z, Colombo L, Ferrari AC. *Production and processing of graphene and 2d crystals*, Materials Today 15 (12), 2012, 564.

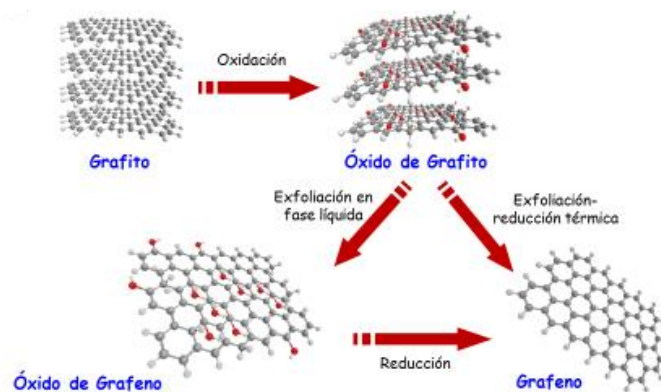


Figura 28. Representación esquemática de la obtención de grafeno a partir de grafito por vía química.

Esta metodología consiste en debilitar las uniones entre las capas del grafito, mediante un proceso de oxidación fuerte, en el que se introducen numerosos grupos funcionales entre las mismas facilitando así su separación. Generamos un primer producto, el óxido de grafito, que en realidad es un grafito expandido. La separación efectiva de las láminas requiere un aporte de energía “extra” el cual se consigue típicamente empleando ultrasonidos (exfoliación en fase líquida) o a través de un proceso térmico (exfoliación térmica). Si bien se podría poner en cuestión, desde el punto de la sostenibilidad, ese primer paso que requiere la intervención de agentes oxidantes fuertes, he de decir que su impacto ambiental ha sido sustancialmente mitigado actuando tanto sobre el tipo de reactivos como en sus estequiometrías.

La estructura cristalina del grafito condiciona el tamaño de lámina, y el tipo y distribución de grupos funcionales oxigenados. El estudio de dos grafitos de muy distinta cristalinidad mostró que cuanto mayor es la cristalinidad del grafito de partida mayor es el tamaño de lámina del óxido de grafeno ¹⁷, según se determinó por microscopía de fuerza atómica. Además, según los datos obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, si bien ambos óxidos presentan un grado de funcionalización semejante (contenido en oxígeno), el tipo y distribución de los grupos funcionales es diferente. Mientras que el óxido de grafeno que proviene del grafito de cristalinidad más baja, contiene más ácidos carboxílicos y alcoholes (localizados en bordes de lámina), el procedente del grafito más cristalino presenta más grupos epoxi (localizados en planos basales), Figura 29. Esto se debe a un ataque preferente del oxígeno a través de los bordes internos de las estructuras cristalinas. De esta manera se puede optimizar el tamaño y rendimiento de las láminas de óxido de grafeno en el paso de exfoliación, de acuerdo con la aplicación a la que va dirigido (transporte de fármacos, procesos catalíticos, almacenamiento de energía, etc.).

¹⁷ Botas C, Alvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, Rodríguez-Reinoso F, Menéndez R. *The effect of the parent graphite on the structure of Graphene oxide*, Carbon 50, 2012, 275.

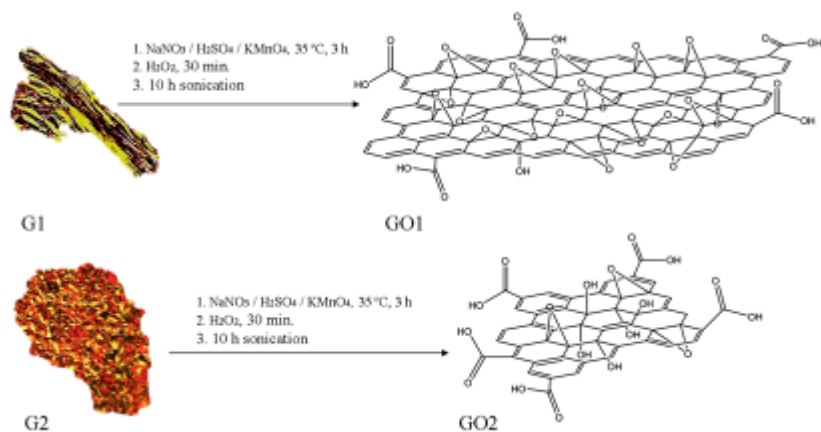


Figura 29. Efecto de la cristalinidad del grafito de partida en las características de la lámina de óxido de grafeno. G1: textura óptica de gran tamaño, dominios fluidos; G2: textura óptica de pequeño tamaño, mosaicos.

El óxido de grafeno en sí ya es un material grafénico que cumple con un amplio rango de expectativas. Su reducción siguiendo métodos químicos, electroquímicos o térmicos permite obtener o acercarse a la estructura aromática, tipo panal de abeja, del grafeno prístino.

Alternativamente a la exfoliación en fase líquida, la otra opción (Figura 28) es someter al óxido de grafito directamente a un proceso térmico, en el que se produce la exfoliación y reducción simultánea. Al calentar el óxido de grafito, por encima de 100°C, tiene lugar una pérdida brusca del agua intercalada, muy exotérmica, que produce la expansión del material y genera láminas individuales de óxido de grafeno parcialmente reducido (TRGO). Conforme aumenta la temperatura, disminuye la cantidad de los grupos oxigenados y se favorece la restauración de la estructura aromática de la lámina (Figura 30)¹⁸, lo que induce su tendencia a apilarse, pero sin recuperar la interacción entre capas propia del grafito. Como se verá más adelante los materiales obtenidos han dado un buen comportamiento en distintos sistemas de almacenamiento de energía.

¹⁸ Botas C, Alvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Gutiérrez MD, Rodríguez-Reinoso F, Menéndez R. *Critical temperatures in the synthesis of Graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide*, Carbon 52, 2013, 476.

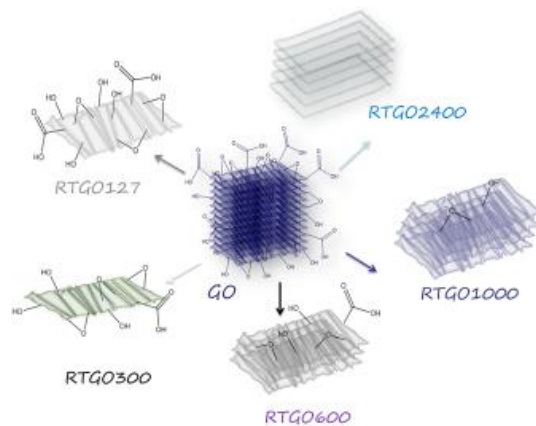


Figura 30. Materiales grafénicos de distintas características obtenidos mediante exfoliación/reducción térmica, a distintas temperaturas, de óxido de grafeno.

Este procedimiento se ha optimizado en nuestro grupo, incluyendo el diseño de reactores en continuo y discontinuo, llegándose a producir importantes cantidades de material (hablamos del orden de decenas de gramos, y con posibilidades de escalado). Esta tecnología, así como la mayoría de las desarrolladas en el grupo, lleva acuñado el nombre de Ricardo Santamaría (científico del CSIC en el INCAR, y actual responsable del grupo).

La obtención de materiales grafénicos por vía química/térmica ofrece ventajas como:

- ✓ Bajo coste, escalabilidad
- ✓ Elevado rendimiento
- ✓ Disponibilidad de materiales grafénicos en suspensión o en polvo.
- ✓ Presencia de defectos atómicos que pueden ser aprovechados
- ✓ Versatilidad: grafeno, proceso oxidación, exfoliación, proceso reducción
- ✓ Gran variedad de materiales grafénicos

Hemos visto cómo aplicando distintos métodos de obtención, y actuando sobre los procesos, se pueden obtener materiales con características muy distintas, incluso opuestas. Por eso, más que hablar de grafeno, se debe hablar de la familia del grafeno, de materiales grafénicos. Nos movemos desde láminas muy perfectas, cuyas propiedades se asemejarán a las teóricas del grafeno, como alta conductividad térmica y eléctrica, transparencia e hidrofobicidad, entre otras, a láminas con defectos, como son las del óxido de grafeno, que son muy reactivas, aislantes eléctricos e hidrófilas. Pasando por toda una serie de materiales con propiedades intermedias.

La aplicación es la que dicta el tipo de material grafénico a utilizar. Aplicaciones en electrónica necesitan un grafeno muy perfecto, con un buen tamaño de lámina, con alta conductividad eléctrica y con un buen control sobre el número de capas, por lo cual, en este caso estaría indicado un grafeno obtenido por CVD.

Para aplicaciones biomédicas el material debe ser compatible con el medio celular, se necesita que sea hidrófilo, y además que sea susceptible de funcionalización, por lo que el óxido de grafeno es adecuado, no siendo necesario un grafeno obtenido por CVD, que difícilmente conseguiríamos dispersar en un medio acuoso, y que resultaría mucho más difícil de funcionalizar.

Queda claro el amplio abanico de posibilidades que se abre, pero existen factores limitantes que deben ser tomados en consideración. Por ejemplo, el que las propiedades de los materiales que se obtienen son inferiores a las teóricas, como ya se comentó, cuando el grafeno tiene defectos y cuando pasa a ser bicapa o multicapa.

Como corolario final diría que “resulta imprescindible conocer la aplicación para seleccionar el material más adecuado”. Porque el grafeno es un material excepcional pero difícil de manipular, caprichoso, y exige un trato exquisito para que se pongan en valor todas sus capacidades.

A la hora de pensar en la utilización de grafeno, es importante valorar la repercusión en el precio del producto final, si la mejora de propiedades que aporta compensa el incremento de dicho precio. No moverse por modas si existen otros materiales que pueden ser suficientes.

No quiero cerrar este apartado sin hacer referencia al esfuerzo que se está haciendo para encontrar alternativas al grafito como materia prima del grafeno por razones de precio y de garantía de suministro. Es el caso de materiales pregrafíticos como el coque ¹⁹. En colaboración con empresas productoras de coque, nuestro grupo de investigación está realizando estudios de viabilidad del proceso, habiendo patentado la metodología utilizada.

6.2. Cómo y para qué utilizar el grafeno, y hasta dónde ha llegado

Si bien ya he ido anticipando algunas de las aplicaciones del grafeno, veamos dónde resulta más interesante su uso, y en qué fase de desarrollo o utilización se encuentra.

El grafeno está presente en productos comerciales como material deportivo (raquetas, bicicletas o cascos), auriculares, discos duros, memorias RAM y telefonía móvil ²⁰. En el material deportivo, el grafeno aporta ligereza y resistencia. En las unidades de almacenamiento de estado sólido (SSD) y memorias RAM, el grafeno debido a sus excelentes propiedades conductoras (térmicas y eléctricas) mejora la transferencia de calor (alargando la vida útil de estos dispositivos e incrementando la velocidad de transferencia de datos) y reduce la resistencia eléctrica respecto a otros materiales convencionales como el cobre o el aluminio.

El grafeno resulta también muy interesante en optoelectrónica, para dispositivos que combinan la luz y la electrónica, como pantallas táctiles, celdas fotovoltaicas y

¹⁹ Sierra U, Álvarez P, Blanco C, Granda M, Santamaría R, Menéndez R. *New alternatives to graphite for producing graphene materials*, Carbon 93, 2015, 812.

²⁰ <https://www.graphene-info.com/graphene-products>.

leds orgánicos. En estas aplicaciones se necesitan materiales que sean conductores y transparentes. El material que se usa en la actualidad es el ITO (óxido de indio y estaño) en forma de láminas finas, pero es difícil de sintetizar, y, además, el indio es escaso. El grafeno podría ser un material ideal para sustituirlo, por su alta conductividad, elevada capacidad de transmisión de la luz, además de su resistencia y flexibilidad. Hablamos en este caso de un grafeno de alta calidad producido por CVD sobre distintos sustratos, con un número de láminas controlado. Se encuentra en la fase de prototipado.

Otro de los campos donde el grafeno genera grandes expectativas es en electrónica, por ejemplo, en circuitos integrados y electrónica impresa. IBM en el año 2011 demostró que era posible construir un circuito integrado con transistores de grafeno, mucho más rápidos. La función del transistor es abrir o cerrar un circuito o amplificar una señal, y en circuitos integrados se utilizan para generar bits (ceros y unos). Aplicaciones que ya han alcanzado el mercado incluyen también las tintas conductoras para circuitos impresos (etiquetas de seguridad). En este caso el grafeno no necesita tener una alta calidad, sino que es suficiente un grafeno de calidad media, como es el obtenido por vía química y parcialmente reducido. Se le pide una buena conductividad eléctrica con capacidad de dispersarse en los disolventes empleados en la formulación de las tintas.

Se habla también de la sustitución del silicio en microprocesadores, pero ¿es ésta una realidad? La respuesta es aún no, porque es difícil la unión del grafeno con el resto de los componentes del circuito y, sobre todo, porque se daña fácilmente en el proceso de integración, lo que genera defectos que hacen que sus propiedades empeoren drásticamente. De nuevo, se requiere grafeno de muy alta calidad, monocapa.

El grafeno se está incorporando al mundo de los materiales compuestos, mejorando propiedades de otros materiales, como la conductividad térmica, eléctrica o la resistencia mecánica. Como ya he anticipado, se puede combinar con metales, polímeros, cerámicas o cementos, para dotarles de propiedades especiales ²¹. Algunos aspectos clave para el desarrollo de estos materiales son el control de la dispersión del material grafénico, la adecuada interacción con la matriz y la reproducibilidad, ya que la dispersión no es fácil. Habitualmente se usa por debajo del 1 % de material grafénico como refuerzo. Otra clave está en el precio del material, es decir, si la mejora que se obtiene compensa el incremento del coste. Se investiga en aplicaciones como en palas de aerogeneradores que trabajan en ambientes extremos, como puede ser en el desierto o en alta mar, y en herramientas de corte. En este último caso combinado con materiales cerámicos aporta conductividad manteniendo las propiedades mecánicas, facilitando el diseño de las piezas y alargando su vida útil (Figura 31).

²¹ Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS. *Graphene-based composite materials*, Nature 442, 2006, 282.

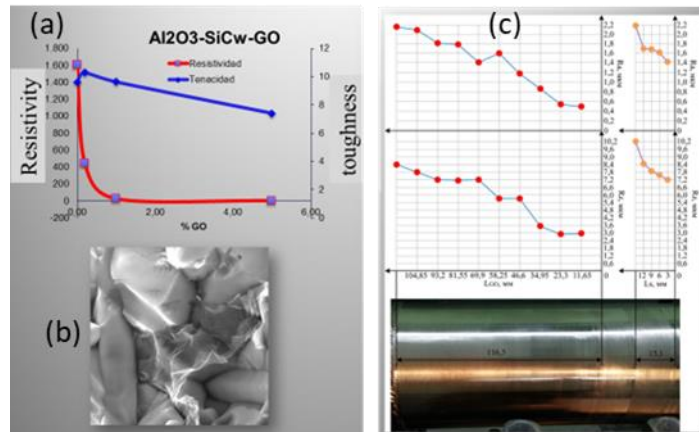


Figura 31. Materiales compuestos grafeno/cerámico para herramientas de corte: a) variación de la resistividad eléctrica y tenacidad con el contenido de grafeno; b) micrografía de la superficie de fractura; c) comparación de la vida útil vs herramienta comercial.

Otro campo con enorme potencial, que trataremos en más profundidad en el apartado relacionado con medio ambiente, es el de los sensores. Un sensor químico es un dispositivo que transforma información química en una señal analítica útil. La sustancia a detectar, o analito, se une a nuestro receptor, y éste modifica alguna propiedad o emite una señal, que es la que detectamos y podemos medir. Si en el sensor intervienen reactivos biológicos, hablamos de biosensores (Figura 32). Las posibilidades son muchas, se están utilizando materiales grafénicos para secuenciación de ADN, detección de glucosa y proteínas, entre otros. Una de las ventajas es la baja cantidad de material requerido y su fácil dispersión en agua en el caso del óxido de grafeno, unido a la posibilidad de utilizar muy distintos modos de detección dependiendo del analito (electroquímica, luminiscencia).

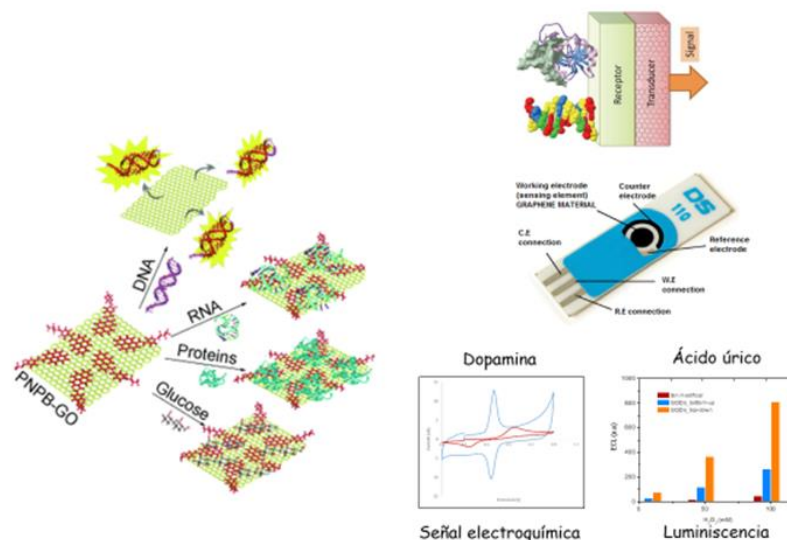


Figura 32. Utilización de grafeno como fase sensora para la detección de analitos de interés biológico.

En biomedicina existen muchas posibilidades aprovechando distintas cualidades de los materiales grafénicos ²². Para ingeniería de tejidos, prótesis, ingeniería genética, imagen en equipos de diagnóstico o en transporte de fármacos. En el caso de este último, por mostrar un ejemplo, los óxidos de grafeno funcionalizados adecuadamente pueden recorrer el torrente sanguíneo y atravesar las membranas celulares transportando fármacos, que luego son liberados en el interior celular. Y lo más importante es que esto puede hacerse de forma selectiva para las células tumorales, a través de uniones sensibles al cambio de pH, de manera que cuando cambie ese parámetro estas uniones se rompan, liberando el fármaco, aprovechando que las células tumorales suelen tener un pH más bajo de lo habitual. Es un campo muy prometedor, pero que avanza despacio, como ocurre con todas las aplicaciones biomédicas, que requieren pasar por la fase de ensayos clínicos.

A diferencia de los fullerenos y los nanotubos, el grafeno ha encontrado su sitio en un buen número de aplicaciones y otras muchas están aún en fase de investigación y desarrollo. Las cifras de crecimiento que se barajan nos hacen ser optimistas. Se espera que el mercado del grafeno experimente un crecimiento significativo en los próximos años fundamentalmente en electrónica flexible, dispositivos optoelectrónicos, materiales compuestos avanzados, y almacenamiento de energía, alcanzándose los 1000 millones de dólares en 2027, según un informe de ResearchAndMarkets.com.

Dado que he comenzado esta disertación hablando del contexto energético y de la problemática medioambiental, me ha parecido oportuno dedicar un apartado especial a la aportación del grafeno en estos campos.

6.3. Aplicaciones en medio ambiente. Mirando al futuro

Estamos inmersos en una transición que nos permita abandonar el uso masivo de combustibles fósiles con el fin último de atenuar diversos problemas medioambientales como la emisión de gases de efecto invernadero. Necesitamos energías limpias, pero también necesitamos que todos los procesos de fabricación se ajusten a una economía circular, con la reducción significativa del consumo de recursos primarios y la disminución de residuos y contaminantes.

El grafeno, los materiales grafénicos, pueden contribuir a facilitar esa transición de la que hablábamos, ya que una vez más, ofrecen múltiples posibilidades. Es el caso de la detección y eliminación de contaminantes que se encuentran tanto en el agua, que al final bebemos, como en el aire, que respiramos, o de una forma más indirecta

²² Chung C, Kim YK, Shin D, Ryoo SR, Hong BH, Min DH. *Biomedical applications of graphene and graphene oxide*, Accounts of Chemical Research 46 (10), 2013, 2211.

para la obtención de nuevos combustibles como el hidrógeno o en los sistemas de generación de energía renovable.

Detección y eliminación de contaminantes

En relación con la monitorización y eliminación de contaminantes, los materiales grafénicos son interesantes en sensores porque pueden detectar determinadas sustancias de interés en concentraciones muy bajas, gracias a su elevada área activa y a su rica química superficial. También en muchos casos mejoran la selectividad ya que su rendimiento se ve menos afectado por la posible presencia de otras sustancias que puedan interferir y que obviamente no son las que queremos detectar. A la gran variedad de materiales de grafeno disponible se une la posibilidad de anclarles otras especies moleculares, facilitado por el hecho de que normalmente se usan óxidos de grafeno como materiales activos, lo que abre aún más el abanico de posibilidades en función del analito a detectar.

Un ejemplo podría ser un sensor de gas que utiliza grafeno como material activo ²³ donde se miden cambios en la conductividad eléctrica para detectar compuestos orgánicos volátiles (VOCs) procedentes de un amplio abanico de industrias que incluyen desde la cosmética hasta la farmacéutica, pasando por plásticos, pinturas y barnices, entre otras (Figura 33).

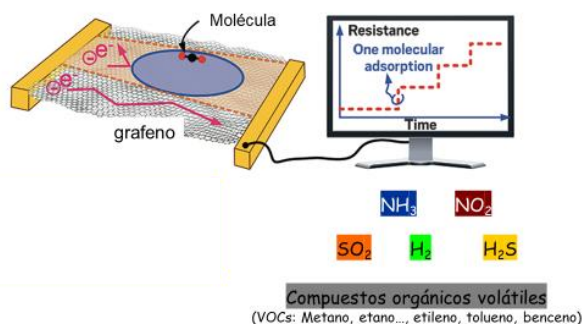


Figura 33. Sensor de gas basado en cambios de conductividad eléctrica para la detección de compuestos orgánicos volátiles.

De forma sencilla, tendríamos el grafeno en nuestro dispositivo, con una determinada resistencia al paso de la corriente eléctrica. Cuando la molécula de gas se sitúa sobre el material activo, esa resistencia experimenta cambios, aumentando o disminuyendo su valor en función de las características químicas de la molécula (si es aceptora o donora de electrones). Y esos cambios los podemos detectar y también cuantificar. Las moléculas de los analitos pueden interactuar con el

²³ Yuan W, Shi G. *Graphene-based gas sensors*, Journal of Materials Chemistry A 1, 2013, 10078

grafeno de diferentes formas, mediante enlaces covalentes fuertes o uniones débiles a través de las nubes electrónicas deslocalizadas de la lámina de grafeno.

En los últimos años los materiales de grafeno han irrumpido con fuerza, como materiales activos, en el desarrollo de sensores electroquímicos para la detección tanto de contaminantes en agua (como el diclofenac o algunos antibióticos) como de sustancias de interés biológico (como la dopamina, el ácido úrico o el ácido ascórbico). La riqueza de su química superficial, caso del óxido de grafeno, y la posibilidad de mejorar su conductividad eléctrica mediante postratamientos (reducción térmica o química) son factores clave a la hora de diseñar sensores sensibles y selectivos, habiéndose conseguido fases sensoras que permiten trabajar en amplios rangos lineales, con elevadas sensibilidades y alcanzando valores de límite de detección muy bajos (del orden de nM). En paralelo, la posibilidad de combinar estos materiales grafénicos con otros materiales, como polímeros conductores o nanopartículas metálicas, abre un mundo de posibilidades para disponer de sensores que nos permitan la detección de gran cantidad de analitos ²⁴.

Si bien la mayor parte de los sensores electroquímicos desarrollados emplean el material grafénico como modificador de electrodos tradicionales como puede ser el electrodo de carbono vítreo GCE (Glassy Carbon Electrode) o los electrodos impresos SPEs (screen-printed electrodes), existe una corriente novedosa, y de gran interés, que pretende desarrollar sensores de un solo uso, flexibles y que permitan la detección en el punto de generación del contaminante basados en materiales grafénicos y empleando el *inkjet-printing* como técnica de procesado. En este punto, nuestro grupo está dando sus primeros pasos, aprovechando nuestro bagaje en materiales de grafeno y, sobre todo, con el ánimo de abrir nuevas líneas de investigación para estos materiales. De nuevo, la versatilidad de los materiales de grafeno, su riqueza físico-química, nos está permitiendo formular tintas susceptibles de impresión en sustratos flexibles de una manera sencilla y escalable.

Ahora bien, el problema no es solo detectar estos contaminantes, sino también y, sobre todo, eliminarlos. Aquí también el grafeno y sus derivados pueden aportar soluciones.

Muchos de los residuos que genera la industria están formados por corrientes acuosas que contienen compuestos orgánicos tóxicos y difíciles de eliminar. Están presentes en concentraciones demasiado bajas para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevadas para que constituyan un riesgo importante para la salud del entorno o incluso la nuestra. Este es el caso de antibióticos, disruptores endocrinos, pesticidas y colorantes. Una de las formas de eliminación de estos contaminantes es mediante procesos de adsorción, en los

²⁴ Minta D, González Z, Wiench P, Gryglewicz S, Gryglewicz G. *N-Doped Reduced Graphene Oxide/Gold Nanoparticles Composite as an Improved Sensing Platform for Simultaneous Detection of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid*, Sensors 20 (16), 2020, 4427

cuales el grafeno ofrece tanto una alta superficie específica como una estructura química adecuada para mejorar el propio proceso.

Como etapa posterior a la retirada del contaminante de la corriente de agua, se debe gestionar la eliminación del producto adsorbido. En el caso de los compuestos orgánicos lo ideal es descomponerlos (mediante, por ejemplo, procesos fotocatalíticos) y en el de los metales, recuperarlos.

Una de las vías para descomponer esos compuestos orgánicos adsorbidos sobre el grafeno es la fotodegradación. En este proceso se suelen utilizar semiconductores, entre ellos el más destacado el óxido de titanio que, mediante su interacción con la luz, genera especies reactivas que consiguen degradar estas moléculas. Pero si estos semiconductores se combinan con grafeno, nanodispersándose sobre éste, se pueden conseguir mejores resultados (el grafeno actúa como “estabilizador” de esas especies reactivas evitando su recombinación, canalizándolas así hacia la reacción de degradación deseada). Estos contaminantes se degradan normalmente a CO₂ y H₂O, los cuales mediante procesos similares asistidos por luz y en presencia de semiconductores y grafeno (no exclusivamente), se pueden transformar en productos de alto valor añadido, como pueden ser nuevos combustibles o Hidrógeno Verde, el llamado a ser el combustible del futuro.

Producción de hidrógeno

El hidrógeno juega un papel relevante en la transición energética porque se considera una fuente de energía limpia y renovable que puede ser utilizada para reemplazar los combustibles fósiles en diferentes sectores, incluyendo el transporte, la industria y la generación de electricidad ²⁵.

Se puede producir a partir de diferentes fuentes de energía renovable, como la solar y la eólica, y también a partir de biomasa y residuos. Una vez obtenido, el hidrógeno puede ser almacenado y transportado como gas comprimido o líquido, lo que lo convierte en una fuente de energía versátil.

La obtención de hidrógeno mediante la electrólisis del agua, procedimiento que implica la descomposición del agua en sus componentes (hidrógeno y oxígeno) utilizando electricidad, es un proceso conocido pero que requiere un elevado consumo energético que limita su viabilidad. Se ha demostrado que el grafeno puede catalizar este proceso, mejorando la cinética de las reacciones de generación de oxígeno e hidrógeno, y reduciendo el aporte energético necesario. Esto se debe en parte a propiedades del grafeno, como su alta conductividad eléctrica y su capacidad

²⁵ <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.

para aumentar la transferencia de electrones durante la reacción de electrólisis (Figura 34).



Figura 34. Grafeno como catalizador en la electrólisis del agua.

Si, además, se utiliza energía proveniente de una fuente renovable, tendremos un proceso limpio, por eso al hidrógeno que se obtiene se le denomina hidrógeno VERDE, para diferenciarlo del obtenido por otros procesos más contaminantes. No obstante, no es el único proceso de obtención de hidrógeno verde.

Durante la electrólisis tienen lugar dos reacciones electroquímicas, la de formación de hidrógeno (HER) y la de formación de oxígeno (OER), que es la limitante del proceso, la que ocurre con mayor dificultad, y a la que se están dedicando grandes esfuerzos con el fin de encontrar catalizadores que mejoren el rendimiento de dicha reacción.

Existen tres tipos principales de electrólizadores que dependen del medio usado: alcalinos (los más convencionales), ácidos que usan membranas de intercambio de protones y que son más eficientes, pero también más caros y, por último, los de alta temperatura y óxidos sólidos que presentan bastantes limitaciones técnicas hasta la fecha.

Los mejores catalizadores para las reacciones implicadas en el funcionamiento de un electrólizador están basados en metales nobles, como el Ir y Ru, ambos metales caros, lo que hace imprescindible mejorar su eficiencia. Una de las vías en estudio consiste en usarlos en forma de complejos organometálicos en los que el grafeno es un buen soporte. Pero, sobre todo, las líneas actuales de investigación pretenden diseñar catalizadores basados en metales de transición, más abundantes y económicos (Mo, Ni, Co, etc.), empleando rutas de síntesis en medios acuosos, más sostenibles. El óxido de grafeno es un soporte ideal para ultradispersar estos metales y así incrementar su actividad catalítica.

A modo de resumen, decir que se está haciendo un gran esfuerzo a nivel mundial en la búsqueda de mejoras y alternativas que faciliten la entrada masiva del hidrógeno en el mercado. Hace ya bastantes años que la UE inició este proceso a través de grandes programas de investigación, que supusieron un punto de partida, pero es ahora cuando se cuenta con tecnologías de renovables maduras y un gran avance en ciencia e ingeniería de materiales que facilita ese salto que aún falta. El apoyo a nivel europeo, fondos de recuperación, nacional y regional son fundamentales para llegar a buen término.

El camino no es sencillo, aún queda trabajo por hacer para que sea una realidad, pero el esfuerzo merece la pena. La experiencia de investigadores como Patricia Álvarez en el campo de la catálisis y organometálicos, unido a la incorporación al grupo de nuevos científicos (Victoria García Rocha y Jonathan Ruiz Esquiús), con nuevas ideas tanto en el diseño como en el procesado de nuevos materiales y electrodos, estoy convencida de que será extremadamente importante para lograrlo.

Energía renovable. Almacenamiento de energía

En línea con el pacto Verde Europeo, es más que evidente la necesidad de afrontar la transición ecológica-energética que nos permita migrar hacia un sistema descarbonizado (rebajando drásticamente las emisiones contaminantes antes de 2050), mediante la introducción de las fuentes de energía renovables (solar, eólica, de las mareas) en el mix energético. La demanda de estas fuentes “verdes e inagotables” creció un 3 % durante 2020 y se espera que aumente en todos los sectores clave: energía, calefacción, industria y transporte.

Existen numerosas tecnologías de almacenamiento de energía, la mayoría de ellas combinando diferentes dispositivos, para satisfacer necesidades específicas. La elección del sistema a emplear dependerá de los requisitos de energía, potencia, costes y seguridad de la aplicación final. Las tecnologías electroquímicas de almacenamiento de energía, como son diferentes tipos de baterías y supercondensadores, están caracterizadas por su versatilidad, modularidad y escalabilidad.

El grafeno se ha investigado ampliamente como material de electrodo en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía debido, fundamentalmente, a su alta conductividad eléctrica y térmica, gran superficie específica teórica y alta resistencia mecánica, lo que contribuye a mejorar el rendimiento, funcionalidad y durabilidad de los dispositivos ²⁶.

²⁶ Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B. *The role of graphene for electrochemical energy storage*, Nature Materials, 14, 2015, 271.

Son numerosos los ejemplos de utilización de grafeno en baterías, como pueden ser las de ion litio (Figura 35), donde este material activo de electrodo incrementa significativamente la capacidad de carga/descarga del dispositivo al tiempo que alarga su vida útil, al sustituir los tradicionales ánodos de grafito.

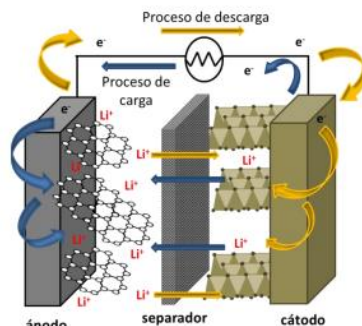


Figura 35. Esquema de una batería de ion litio con materiales de grafeno formando parte del ánodo.

Otra aplicación prometedora del grafeno en el almacenamiento de energía es en los supercondensadores, sistemas caracterizados por poseer una elevada potencia ²⁷. En los últimos años se han ensayado como materiales de electrodo en supercondensadores diferentes estructuras “grafénicas”. Es también común el empleo de electrodos “híbridos” donde óxidos metálicos o polímeros conductores se combinan con grafeno con el objetivo de mejorar la densidad energética de los dispositivos resultantes, actuando el grafeno principalmente como conductor eléctrico para la transferencia de carga. Sin olvidar el auge de los dispositivos flexibles, donde el grafeno, combinado con carbon black o nanotubos de carbono, tiene un papel protagonista. Se trata de una línea de investigación muy prometedora que aportará grandes beneficios a la sociedad.

Y es aquí donde nuestro grupo ha desarrollado una intensa actividad en los últimos veinte años ^{28,29,30}. Diseñando y preparando materiales de carbono con propiedades mejoradas para su uso en baterías de ion-Li, baterías de flujo redox, supercondensadores, sistemas híbridos y, más recientemente, electrolizadores. Debido a los diferentes mecanismos de almacenamiento/generación de energía de cada dispositivo, las características de los materiales de carbono a emplear para

²⁷ Chee WK, Chee WK, Lim HN, Zainal Z, Huang NM, Harrison I, Andou Y. *Flexible graphene-based supercapacitors: A review*, J. Phys. Chem. C 120, 2016, 4153.

²⁸ González Z, Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Menéndez R. *Thermally reduced graphite and graphene oxides in VRFBs*, Nano Energy 2, 2013, 1322.

²⁹ Ortega PFR, González Z, Blanco C, Lavall RL, Silva GG, Santamaría R. *Biliquid supercapacitors: a simple and new strategy to enhance energy density in asymmetric/hybrid devices*, Electrochimica Acta 54, 2017, 384.

³⁰ Sánchez-Page B, Pérez-Mas A, González-Ingelmo M, Fernández L, González Z, Jiménez MV, Pérez-Torrente J, Blasco J, Subías G, Álvarez P, Granda M, Menéndez R. *Influence of graphene sheet properties as supports of iridium-based N-heterocyclic carbene hybrid materials for water oxidation electrocatalysis*, Journal of Organometallic Chemistry 919, 2020, 121334.

disponer de sistemas eficientes serán muy variadas, en términos de morfología, área superficial específica, composición química, conductividad eléctrica, capacidad de “soportar” catalizadores metálicos, etc.

La selección de materias primas y técnicas de procesado de las mismas, de acuerdo con los requisitos de la aplicación final, ha sido clave para conseguir materiales activos en cada aplicación. Y de nuevo ha resultado fundamental la estrecha colaboración con otros grupos de investigación expertos (físicos, químicos, ingenieros) de distintos organismos (IREC, UNIOVI, UCO, UPM, ICMC-CSIC) y la implicación de la industria (EDP, REPSOL, QNSA) para obtener resultados satisfactorios.

Desde el coche eléctrico al almacenamiento a gran escala. Desde el laboratorio, a la transferencia y diseño de prototipos. Un importante esfuerzo de investigación básica en química de materiales y desarrollo tecnológico que permitió también mejorar los conectores de las baterías de ion litio con grafeno de alta calidad obtenido por vía química y avanzar en el almacenamiento de energía a gran escala con las baterías de flujo redox, entre otros. En este último caso, se desarrollaron materiales de electrodo con un elevado rendimiento electroquímico empleando materiales gráfenicos obtenidos a partir de grafito mediante exfoliación/reducción térmica, más asequibles en cantidad y menos exigentes con el grado de perfección estructural (Figura 36).

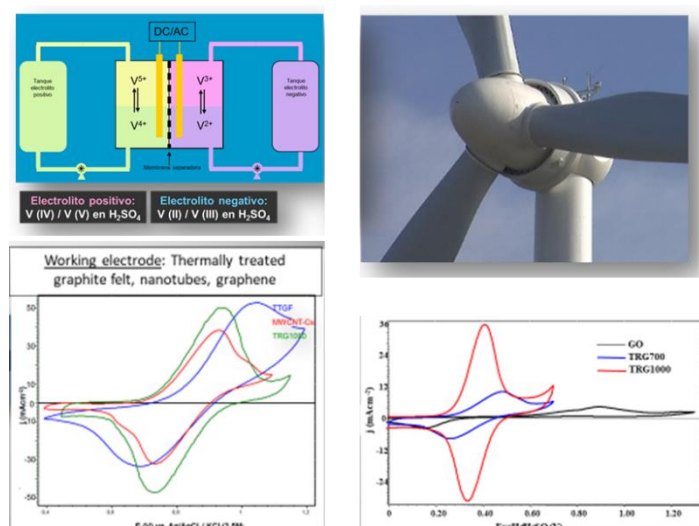


Figura 36. Esquema de batería de flujo redox para el almacenamiento de energía a gran escala. Voltamperogramas mostrando la excelente respuesta electroquímica del grafeno obtenido por vía química/térmica a 1000 °C.

La recepción de fondos europeos a través del Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia en el marco de la Plataforma Temática Interdisciplinar del CSIC PTI+TRANSENER (Alta Tecnología Clave en la Transición en el Ciclo Energético: <https://pti-transener.csic.es/>), liderada por una componente del equipo, Clara

Blanco, en estrecha colaboración con Ricardo Santamaría, está contribuyendo a que el prototipo de batería de flujo redox de vanadio de 50 KW se convierta en una realidad. Fundamental para esta línea de investigación ha sido la incorporación de una científica experta y con experiencia en el campo de la electroquímica, Zoraida González. Pero no podemos olvidar el carácter multidisciplinar de esta iniciativa, donde se aúnan esfuerzos de diferentes grupos del CSIC, expertos en membranas, electrolitos e ingeniería, claves para la consecución del demostrador final.

La participación del Grupo de Materiales Compuestos en esta iniciativa consiste en el diseño y optimización de materiales activos de electrodo, fieltros de carbono tratados térmicamente en atmósfera de aire, que garantice un correcto desarrollo de las reacciones redox de las especies de vanadio directamente relacionadas con la carga y descarga de esta batería. Ha sido un arduo trabajo, con una pandemia de por medio, pero el demostrador, acoplado a un sistema de placas fotovoltaicas, se encuentra en fase de prueba en las instalaciones del ICB-CSIC en Zaragoza. En pocas semanas estará listo para su traslado a una Comunidad Energética donde se analizará su comportamiento en un entorno real. Los buenos resultados obtenidos han supuesto que los investigadores implicados se animen a la constitución de una empresa de base tecnológica, cuyo principal objetivo será la comercialización de este tipo de baterías, constituyendo una alternativa a las tan tradicionales baterías de litio. La investigación salta del laboratorio a la sociedad.

He iniciado esta presentación hablando de contexto energético y de la evolución de la situación condicionada por los cambios, consecuencia de situaciones diversas en el contexto político y económico, y la gran preocupación derivada del cambio climático. El papel de las energías renovables es clave, a corto, medio y largo plazo en un mix energético diversificado que aleje el peligro de cortes de suministro. La obtención de hidrógeno verde a precio competitivo y en cantidades suficientes contribuirá a rellenar los picos de demanda, como lo viene haciendo el carbón, y el desarrollo de sistemas mejorados de almacenamiento de energía a gran escala facilitará una mayor participación de la renovables.

Ese prototipo de batería de flujo redox para almacenamiento de energía a gran escala es un buen ejemplo del esfuerzo conjunto de científicos e ingenieros para dar respuesta a un problema importante de nuestra sociedad. Todavía queda recorrido, pero el camino está abierto y contribuirá a reducir la brecha energética global, especialmente en las comunidades rurales o remotas. La energía renovable, almacenada de manera eficiente mediante materiales de carbono, puede proporcionar acceso a la energía limpia y asequible en lugares donde las redes eléctricas convencionales no son viables.

7. Agradecimientos

Reitero mi agradecimiento a aquellos que me han acompañado y apoyado a lo largo de mi carrera científica. De un modo especial a Jesús Pajares, Jenaro Bermejo, Francisco Rodríguez Reinoso y Harry Marsh. A Marcos Granda, mi primer becario y ahora compañero. A todos los que han formado parte del grupo de Materiales Compuestos en distintas épocas y a los que lo seguís manteniendo vivo, sin vosotros esta historia no hubiese sido posible. A los más jóvenes porque sois el futuro.

A las compañeras y amigas incondicionales, algunas de ellas desde la época del colegio y otras desde la Facultad. De un modo especial a Angeles Gómez Borrego que siempre ha estado, desde mis inicios, aunque sea más joven, y nunca ha dudado en seguirme hasta en las aventuras más intrépidas, como la de formar parte del equipo de presidencia del CSIC.

A aquellos profesores que influyeron de forma indirecta y contribuyeron en la toma de decisiones en mi vida profesional, Santiago Alvarez Guzmán, mi profesor de Química en el bachiller, y José Barluenga quien logró hacerme disfrutar con algo tan abstracto como la Teoría de Orbitales Moleculares.

A mi madre, a mi familia, cuyo apoyo ha sido siempre fundamental en mi vida y, por ende, a mis hijos. Finalmente, a Jose, que además de apoyo me da paz y equilibrio.

Anexo. Grupo de Materiales Compuestos



Reunión de trabajo en Química del Nalón 2005



El Grupo en 2013



El Grupo en 2016



El Grupo en 2023



La Presidenta con el Grupo en 2022

