

# ARTÍCULOS



**BOLETÍN CIENTÍFICO TECNOLÓGICO**

**ACADEMIA POLITÉCNICA MILITAR**

**NUEVAS FORMAS DE CARBONO Y SUS  
APLICACIONES EN DEFENSA**





# NUEVAS FORMAS DE CARBONO Y SUS APLICACIONES EN DEFENSA

Sr. Ricardo Letelier Domínguez.<sup>1</sup>

**Resumen:** *El presente artículo es una revisión de las investigaciones más relevantes en torno a las propiedades de los alótropos de carbono (fullerenos, nanotubos de carbono, nanofibras y grafeno) y su posible aplicación en tecnología militar. Se describen con algún grado de detalle las tecnologías más conocidas de obtención y las propiedades que jugarán un papel central en el desarrollo de aplicaciones militares.*

**Palabras claves:** *Carbono, alótropos de carbono, fullerenos, aplicaciones en Defensa.*

**Abstract:** *This article is a survey on the most relevant researches being carried out on the properties of carbon allotropes (fullerene, carbon nanotubes, carbon nanofibers and graphene) and on their potential applications in military technologies. The best known production technologies and properties are described in some detail. These will play a central role in the development of military applications.*

**Key words:** *Carbon, carbon allotropes, fullerenes, Defense applications.*

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha habido un desarrollo explosivo que se ha traducido en un sinnúmero de publicaciones en relación con las nuevas formas de carbono, sus excelentes propiedades y potencialidad de sus aplicaciones, que muestran a estos materiales como los más revolucionarios conocidos en el presente y que probablemente tendrán un enorme impacto en muchos sectores de la industria, particularmente, entre ellos el de Defensa, que son la motivación esencial de este artículo.

El artículo que aquí se presenta no pretende ser comprensivo ni profundizar demasiado en las complejidades de las tecnologías más importantes en la actualidad

---

<sup>1</sup> Ingeniero Civil Químico, PhD Chemistry, Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.



en la obtención de alótropos de carbono y en el rango de posibles aplicaciones, sino que lo hace a modo de *background* sobre las investigaciones más importantes y sus aplicaciones militares. Visto de este modo, este artículo pretende ser una sencilla guía de consulta sobre el estado actual de las tecnologías asociadas a fullerenos, nanotubos de carbono y del grafeno y de sus potenciales aplicaciones especialmente en el sector de la futura tecnología militar, sin perder de vista la extraordinaria dinámica de desarrollo en torno a este tema.

## 2. FULLERENOS

### 2.1. El descubrimiento del fullereno

En 1943 los físicos nucleares alemanes Hahn y Strassman notaron la producción de racimos de iones de carbono hasta masas de C15+ en arcos voltaicos de alta frecuencia que utilizaban electrodos de grafito. A comienzos de 1970, el químico japonés E. G. Osawa se dio cuenta de que estructuras cerradas de una capa de carbono deberían ser aromáticas y en consecuencia planas y estables, observación que fue corroborada posteriormente mediante cálculos mecánico-cuánticos y que mostraron un gran gap de energía HOMO (orbital ocupado más alto) – LUMO (orbital desocupado más bajo) de 1.7 eV. La inclusión en estas estructuras de anillos de 5 miembros producen estructuras combadas, precursoras de las estructuras cerradas de fullerenos.

A pesar de estas predicciones teóricas, los fullerenos no fueron observados en forma experimental sino hasta septiembre de 1985 por un grupo de científicos de la Rice University, en Houston, Texas. Los científicos participantes en el descubrimiento fueron Kroto, Smalley y Curl, episodio que les valió posteriormente el premio Nobel de química en 1996.

El descubrimiento fue casual durante un experimento de vaporización de una vara de grafito en una atmósfera de helio para producir plasma de carbono con el objeto de caracterizar materia interestelar no identificada.

El producto obtenido en el laboratorio, en forma de hollín, que fue identificado por espectroscopía de masa, como se muestra en la figura N° 1, indicaba la formación de moléculas de 60 átomos de carbono (masa molecular 720 uma) y de geometría muy posiblemente esferoidal.

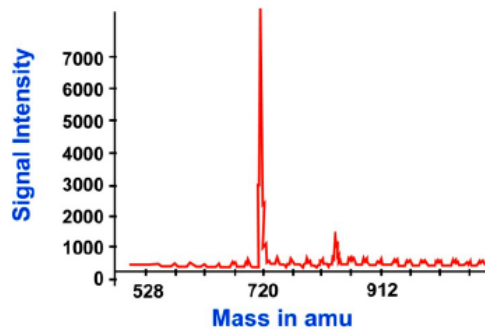


Figura N° 1: Espectro de masa del hollín que contiene  $C_{60}$ .

## 2.2. $C_{60}$ : Un alótropo de carbono inusual

Los fullerenos son estructuras de cajas cerradas vacías, consistentes en átomos de carbono interconectados en anillos pentagonales y hexagonales. Cada carbono de la superficie se encuentra unido a tres carbonos vecinos, en consecuencia con hibridación  $sp^2$ . El fullereno más famoso es  $C_{60}$ , también conocido como buckyball, figuras N° 2 y 3.

Otros agregados relativamente comunes son  $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$  y  $C_{84}$ , existen muchas más moléculas mayores o menores que  $C_{60}$ , pero mucho menos abundantes en la mezcla de fullerenos que se encuentran en el hollín.

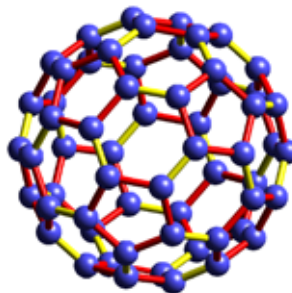


Figura N° 2: Estructura de  $C_{60}$  o buckyball.

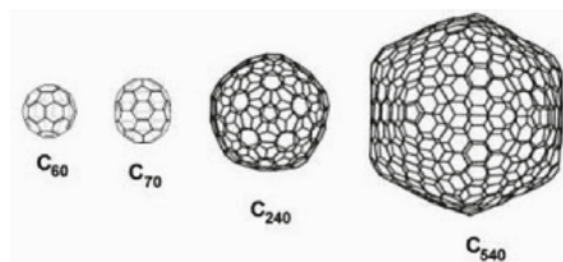


Figura N° 3: Otras estructuras superiores de fullerenos.



## 2.3. Algunas propiedades de $C_{60}$

- Se disuelve en solventes comunes como benceno, tolueno y hexano.
- Sublima rápidamente alrededor de los 400 °C.
- Tiene una muy baja conductividad térmica.

El  $C_{60}$  puro es un aislador eléctrico, pero cuando es dopado con metales alcalinos muestra un rango de conductividad eléctrica que cambia su condición desde aislador ( $K_6 C_{60}$ ) hasta superconductor ( $K_3 C_{60}$ ) < 30 °K.

## 3. FULLERENOS: POSIBLES USOS EN DEFENSA

### 3.1. Dispositivos ópticos limitadores

Entre las varias propiedades que exhiben las moléculas de fullereno ( $C_{60}$ ), es su respuesta no lineal a estímulos ópticos la que ha concitado el mayor interés desde el punto de vista militar en la aplicación al diseño de dispositivos ópticos limitadores. [1, 2] Este comportamiento fue inicialmente detectado en soluciones de  $C_{60}$  en tolueno y más recientemente, con mejor perspectiva de uso práctico, en películas de poliuretano que contienen incluidas moléculas de fullereno. [3]

La óptica no lineal describe el comportamiento de la luz al atravesar un medio en que la polarización dieléctrica responde no linealmente al campo eléctrico E, produciendo fotones de naturaleza muy distinta a los originales. Este fenómeno se observa a valores muy altos de intensidad luminosa, como aquellos generados por un láser. Las respuestas no lineales son de variados tipo, algunos ejemplos de respuesta no lineal de segundo orden se muestran en la figura N° 4.

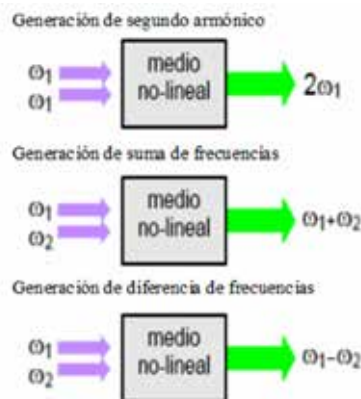


Figura N° 4: Algunos fenómenos no lineales de segundo orden.



Los limitadores ópticos son dispositivos diseñados para tener alta transmitancia para *inputs* de bajo nivel de intensidad, al mismo tiempo que bloquean la transmitancia de rayos de muy alta intensidad. Estos dispositivos se construyen con el objeto de proteger sensores ópticos contra daños inducidos por láseres. [4, 5] La figura N° 5 muestra esquemáticamente la forma en que operan estos dispositivos.

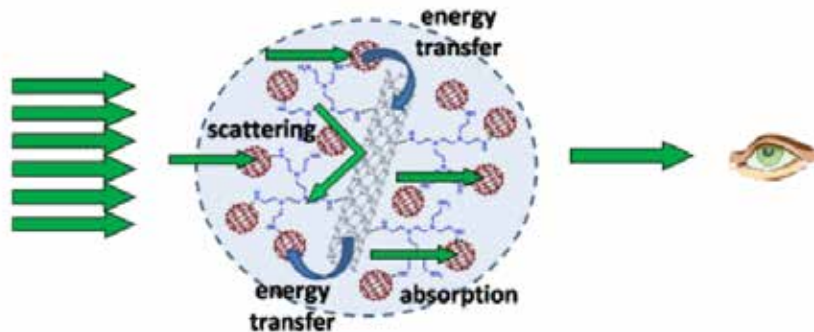


Figura N° 5: Materiales híbridos de carbono (fullerenos, más nanotubos) como protectores contra haces intensos de luz láser.

### 3.2. “Buckybomb” un explosivo a nanoescala en base a nitro fullereno ( $C_{60}(NO_2)_{12}$ )

En aplicaciones tanto civiles como militares, los materiales energéticos como explosivos, propelentes y pirotécnicos encuentran amplio campo de uso, y en consecuencia continuos esfuerzos en desarrollar nuevos, más poderosos y versátiles materiales de estas características. En particular, los explosivos a nanoescala son un grupo especial por su altísima densidad de enlaces covalentes energéticos, y serían, en teoría, una clase de poderosos explosivos.

Si bien los estudios sobre nanoexplosivos en base a nitro fullerenos se encuentran aún a nivel teórico [6], los resultados de dinámica molecular se muestran promisorios.

El mecanismo químico de la explosión a nanoescala muestra que luego de un calentamiento inicial de  $C_{60}(NO_2)_{12}$ , este se desintegra aumentando la temperatura y presión en miles de kelvins y bars en un período de décimas de picosegundo. La explosión comienza con isomerización del grupo  $NO_2$  en C–O–N–O, seguido por emisión de moléculas de NO y formación de grupos CO en la superficie del buckyball. El NO se oxida a  $NO_2$ , y  $C_{60}$  se desarma liberando  $CO_2$ . Los estudios muestran que la temperatura inicial y la energía liberada dependen fuertemente de la composición química y la densidad del material.



### 3.3. Hidruros de fullereno como materiales almacenadores de hidrógeno de alta capacidad

Teóricamente, se pueden unir 60 átomos de hidrógeno a una molécula de fullereno, ya sea internamente (endoédrico) o externamente (exoédrico), a la superficie esférica de la molécula con la formación entonces de un isómero estable  $C_{60}H_{60}$  cargado con aproximadamente 7.7% en peso de hidrógeno. Ya que muchas reacciones en las que interviene fullereno parecen ser reversibles, si se logra un 100% de conversión de  $C_{60}H_{60}$  entonces 30 moles de  $H_2$  gaseoso se liberarán por cada mol de hidruro de fullereno:



Dado que 1 mol de  $H_2$  gaseoso puede producir 67.25 [W x hr] de potencia eléctrica, 30 moles de  $H_2$  generados por 1 mol de  $C_{60}H_{60}$  producirían 2017.5 [W x hr] o bien 4.4 [MWxhr/m<sup>3</sup>]. La densidad de  $C_{60}H_{60}$  es ~1700 [kg/m<sup>3</sup>].

El proceso considera la formación de enlaces C–H como resultado del rompimiento de los dobles enlaces C=C de fullereno y de los enlaces H-H del hidrógeno molecular. Aunque la reacción es exotérmica, se requiere energía adicional para llevar a cabo la ruptura de esos enlaces, además de una barrera de activación. Experimentalmente se ha encontrado [7, 8] que en la hidrogenación de fullereno sólido en una atmósfera de hidrógeno a temperaturas entre 400 °C y 450 °C y presiones de 60 – 80 [MPa], la energía de activación es de alrededor de 100 [kJ/mol].

Para el proceso de deshidrogenación, la barrera energética para romper los enlaces C–H y restablecer los enlaces C=C, y formar  $H_2$  molecular es del orden de 160 [kJ/mol] (figura N° 6).

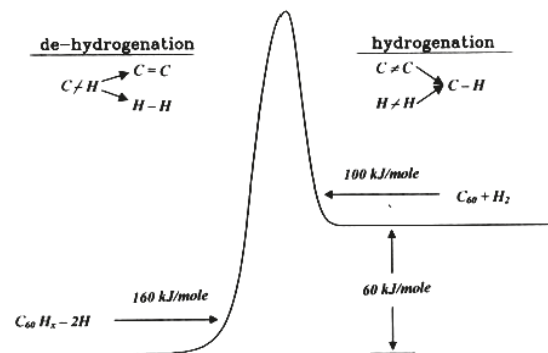


Figura N° 6: Modelo esquemático para la hidrogenación y deshidrogenación de fullereno.





## 4. NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

Los nanotubos son otra forma alotrópica de carbono. Estas moléculas cilíndricas de carbono tienen propiedades muy interesantes que las hacen potencialmente útiles en muchas aplicaciones en nanotecnología, electrónica óptica y otros campos de la ciencia de materiales y de la arquitectura. Son eficientes conductores eléctricos y del calor, y sin embargo su utilidad es limitada por su toxicidad potencial.

### 4.1. Descubrimiento de los nanotubos

En el año 1991 se descubren los nanotubos, descubrimiento que surge del intento de producir fullerenos dopados con metales, los que fueron inicialmente denominados buckytubes. Estos nanotubos tenían la forma de cilindros cerrados en los extremos por un casquete esférico con la estructura de un fullereno. En función de la orientación de los hexágonos del grafeno respecto del eje, estos nanotubos presentaban diferentes estructuras.

Se precisó que los nanotubos formados por un plano, o nanotubos de carbono de pared simple (SWNT), tenían un diámetro de entre 1 y 2 nm. Adicionalmente a los SWNT, se encontraron también otros nanotubos formados por cilindros concéntricos, denominándose a estos como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT).

### 4.2. Preparación de los NTC

Los nanotubos de carbono pueden ser fabricados de diversas maneras [9], en algunas de ellas resulta difícil de controlar los largos y diámetros de los NTC, otros métodos sí permiten fabricar nanotubos con ciertas especificaciones previas.

#### 4.2.1. Mediante descargas de arco eléctrico

Los NTC han sido detectados en el hollín que producen las descargas de arco eléctricos de muy alta intensidad en los electrodos de grafito. La longitud máxima de los NTC obtenidos por esta vía ha sido de hasta 50 micrones (figura N° 7).

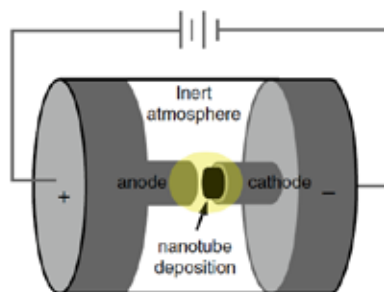


Figura N° 7: Diagrama esquemático de un aparato de descarga de arco.



#### 4.2.2. Mediante ablación por láser

En este proceso, un láser de pulsos vaporiza un blanco de grafito en un reactor de alta temperatura donde además se inserta un gas inerte. Los NTC se desarrollan sobre las superficies más frías del reactor a medida que el carbono vaporizado condensa. En el aparato esquemático de la figura, el rayo láser vaporiza una mezcla de grafito y un catalizador metálico (Co, Ni) dentro de un flujo, a presión controlada, de un gas inerte en un horno tubular a 1200 °C. Los NTC se depositan en un colector enfriado por agua fuera del horno (figura N° 8).

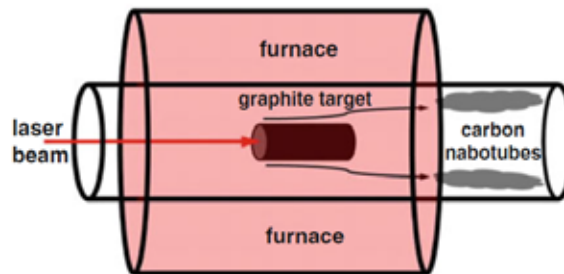


Figura N° 8: Diagrama esquemático del método de ablación por láser.

#### 4.2.3. Deposición química de vapor (CVD)

Los filamentos y fibras de carbono han sido producidos mediante CVD (de sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition) de hidrocarburos en presencia de catalizadores desde 1960. [9, 10] La técnica ha sido subsecuentemente mejorada y optimizada. El proceso CVD normalmente requiere la descomposición catalítica de un hidrocarburo, generalmente etileno o acetileno en un reactor tubular a 550-750 °C, y el posterior crecimiento del NTC sobre el catalizador (nanopartículas de Fe, Ni o Co) en un sistema de enfriamiento como se muestra en la figura N° 9.

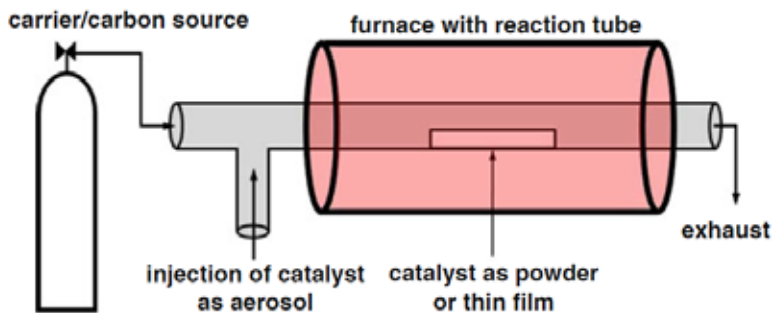


Figura N° 9: Diseño esquemático de un sistema térmico CVD con horno de tubo.



## 5. ESTRUCTURA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Partamos con grafito, la forma más estable de carbono cristalino, que consiste, como se vio anteriormente, en placas unidas por fuerzas débiles del tipo Van der Waals (distancia entre capas  $\sim 0.34$  nm) en las que los átomos de carbono se encuentran fuertemente enlazados (distancia C-C 1.44 nm) y ubicados en los vértices de hexágonos que llenan todo el plano. Los NTC pueden considerarse como una única lámina atómica de grafito cristalino, el grafeno, curvada en forma cilíndrica y unida “sin costura”.

La estructura de un nanotubo de pared simple (SWNT) se expresa en términos de una celda unitaria unidimensional definida por el vector:

$$v = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$$

Donde  $a_1$  y  $a_2$  son los vectores unitarios y  $n$  y  $m$  enteros. Un nanotubo construido de esta manera se denomina nanotubo  $(n,m)$ .

Al enrollar la lámina alrededor del eje de simetría resulta una estructura en tubular tipo Zig-Zag ( $m = 0$ ) o una tipo Sillón (armchair) ( $n = m$ ). También es posible enrollar la lámina de manera que difiera del eje de simetría para obtener una estructura Quiral, como se muestra en la figura siguiente:

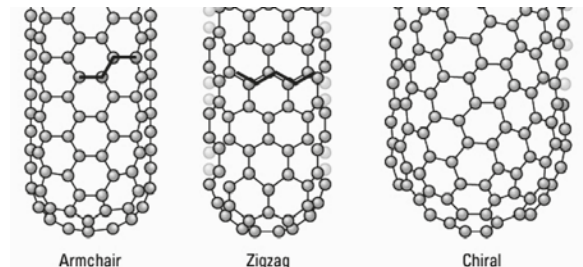


Figura N° 10: Diferentes orientaciones de los hexágonos en NTC.

Al igual que el ángulo quiral, la circunferencia del cilindro también puede variar.

Nanotubos de carbono con los hexágonos orientados en la configuración “armchair” (hexágonos paralelos al eje del nanotubo) tienen comportamiento metálico, y son en efecto mejores conductores que el cobre y cualquier otro metal.

Una inspección de la figura N° 10 muestra que los tubos son cerrados. ¿Cómo crecen los nanotubos y se cierran finalmente de esa forma?, el mecanismo propuesto [10, 11] se denomina de “scooter”, en el cual un átomo del metal catalizador quimisorbido



circula (“scoots”) alrededor del extremo abierto del tubo y absorbe pequeñas moléculas o átomos de carbono y las convierte en láminas tipo grafito enlazándolas al tubo. El tubo crece hasta su saturación por exceso de catalizadores operando, o por exceso de átomos de carbono tratando de adherirse, y el tubo finalmente se cierra (figura N° 11).



Figura N° 11: Una ilustración del mecanismo de “scooter” para el crecimiento de un NTC (10, 10) asistido por un átomo de Ni quimisorbido en el extremo abierto del NTC.

## 6. PROPIEDADES Y POSIBLES USOS EN DEFENSA DE NTC

### 6.1. Propiedades mecánicas del NTC

Pocos materiales muestran propiedades tan extremas como los NTC. Su módulo de tensión puede llegar a ser del orden de 1 TPa, con resistencia que puede llegar a 200 GPa (para comparar, la resistencia de los mejores aceros es alrededor de 4GPa). Debido a estas características, la mayoría de las investigaciones se han dirigido a la fabricación de nanocompuestos de gran fortaleza mecánica mediante la incorporación de nanotubos en las matrices de materiales de extensivo uso en tecnología militar. [12, 13]

El diámetro de los NTC es generalmente inferior a 1 nanómetro, sin embargo se han reportado longitudes de algunas de estas macromoléculas de hasta 10 centímetros, por lo que la relación de longitud al diámetro puede llegar a ser del orden de 10 millones, propiedad que puede ser usada como reforzamiento de fibras poliméricas al incorporarlos en la matriz del material compuesto. Un ejemplo es el refuerzo de PBO (poli p-fenilene-2,6 benzodisoxazol), donde la incorporación de un 10% de adición de NTC a PBO muestra que se duplica la capacidad de absorción de energía en trajes de protección livianos. [1] También ha habido intentos de incorporar nanotubos a policarbonato para protección balística. [14]

### 6.2. Propiedades térmicas del NTC

La conductividad térmica en la dirección del eje mayor en un NTC es mucho mayor que la del cobre, sin embargo, es muy pobre en la dirección perpendicular, lo que



sugiere posibles aplicaciones en control térmico en la forma de espumas de carbón con nanotubos incorporados, que tienen resistencia a muy altas temperaturas y flujos de calor sin arder con posibles aplicaciones a recubrimientos de misiles de alta velocidad. [15]

### 6.3. Propiedades eléctricas del NTC

Las posibles aplicaciones del NTC en Defensa estarán relacionadas con las mejoras que vendrán asociadas a todos los dispositivos eléctricos y electrónicos, y la miniaturización. La conductividad eléctrica longitudinal de los NTC es excepcionalmente elevada. Se han medido densidades de corriente de hasta 10 millones de  $[A/cm^2]$  pasando a través de nanotubos. [16]

En la actualidad, debido a la alta capacidad para almacenar electricidad de los NTC, la principal aplicación, al parecer, estaría en la fabricación de supercondensadores como una forma de reemplazar baterías primarias y recargables en dispositivos varios. [17]

### 6.4. Propiedades químicas del NTC

La gigantesca relación longitud/diámetro de los NTC significa también una enorme razón superficie/volumen que sin duda amplifica cualquier propiedad que tenga relación con su superficie. [1] Esta propiedad se puede utilizar en el diseño de sensores químicos, un área de intensa investigación en la actualidad, [20] en dispositivos para la detección de  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $N_2$  y  $O_2$  en concentraciones tan bajas como 100 ppm.

La aplicación en tecnología de defensa más obvia dice relación con la detección de DMMP (dimetil-metil-fosfonato), un gas estimulante nervioso. El diseño de un dispositivo que incorpora una red de NTC permite detectar, selectivamente, DMMP a concentraciones sub-ppm. [21]

La propiedad más intensamente estudiada dice relación con la habilidad de almacenar hidrógeno [1, 18, 19], como ya se discutió este proceso con fullerenos. Sin embargo, esto se encuentra en etapas primarias y es poco claro cómo pueden diseñarse dispositivos de utilidad práctica.

La principal aplicación, desde el punto de vista militar, para nanotubos saturados con hidrógeno, es como material energético. [1] Las investigaciones han estado orientadas hacia la preparación de propelentes multifuncionales combinando polvo de carbón (hollín) y nanotubos saturados con hidrógeno para obtener un material propelente de buena conductividad eléctrica y alto contenido energético.



## 6.5. Propiedades ópticas del NTC

Las propiedades ópticas del NTC no han recibido mucha atención en cuanto a relevancia para la tecnología militar. Las investigaciones descritas en la literatura se refieren al diseño de materiales y humos oscurecedores, principalmente a la radiación infrarroja y que tengan la cualidad de ser no tóxicos.

Materiales oscurecedores y humos son materiales muy útiles en combate ya que pueden vencer a rastreadores, sensores, dispositivos que incrementan la capacidad óptica, buscadores y el ojo humano. Los oscurecedores, en general, operan en el rango de longitudes de onda corta visible (0.4 micrones) hasta el lejano IR (25 micrones). Combinando NTC con fibras de polímeros conductores se ha logrado optimizar un material no tóxico, oscurecedor de radiación IR. [22]

## 7. COMPOSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO

Un método para reducir la impronta al radar de un objeto es controlar la conductividad eléctrica de la superficie mediante modulación de las pérdidas eléctricas para amortiguar las señales reflejadas. Como, por otra parte, los NTC contribuyen a la fortaleza mecánica de un material compuesto (composito), se pueden fabricar recubrimientos mecánicamente resistentes incrementando hasta un 40% en el módulo elástico y 25% en resistencia a la tracción, de este modo, estos materiales compuestos reducen la carga a llevar de los recubrimientos amortiguadores de radar. [23] Por otro lado, una aplicación en defensa similar aprovecha la conductividad eléctrica de compositos de NTC para recubrimientos de aeroplanos y así reducir el riesgo de penetración y daños en el evento de que un rayo golpee la aeronave.

## 8. GRAFENO

El grafeno, el alótropo de carbón bidimensional, es el material posiblemente más versátil jamás descubierto en la Tierra por sus increíbles propiedades. Se trata del material más liviano, más fuerte y que conduce calor y electricidad mejor que ninguno, por lo que es posible en un número incontable de aplicaciones.

El grafeno es el material más delgado jamás creado. Un millón de láminas de grafeno apiladas no son más gruesas que un cabello humano, y sin embargo el grafeno es 200 veces más fuerte que el acero. Su extraordinaria delgadez se debe a que se trata de una lámina plana monoatómica de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  unidos por fuertes enlaces  $\sigma$  y densamente empacados en una estructura cristalina similar a un panal de abejas (figura N° 12).

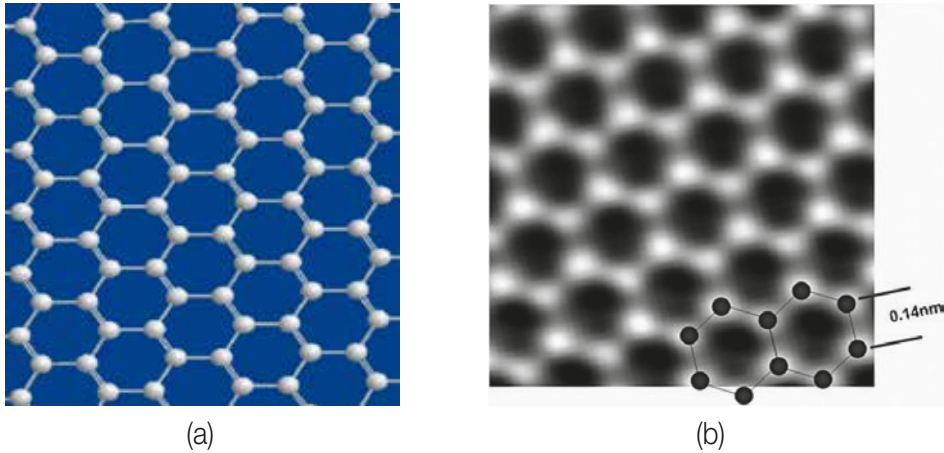


Figura N° 12: a) Estructura molecular de grafeno, b) Imagen de alta resolución de microscopía de transmisión electrónica (TEM).

Siendo el grafeno un material tan delgado y estable en las condiciones ambientales, y con extraordinarias propiedades, resulta ser un andamiaje perfecto para la producción de otros materiales también superlativos. [24]

## 8.1. El descubrimiento del grafeno

El término grafeno apareció por primera vez en 1987 para describir las láminas individuales de grafito en compuestos de intercalación de grafito (CIGs). Las láminas individuales (cristales 2D) teóricamente no pueden crecer espontáneamente y permanecer estables, como lo demostraron Landau y Peierls en 1930 con argumentos termodinámicos: *“Los cristales 2D recién formados tratan de minimizar su superficie e inevitablemente se deforman en la variedad de estructuras 3D estables que se encuentran en el hollín... se puede engañar a la naturaleza y extraer cristallitos de un átomo de espesor que bajo condiciones especiales permanezcan estables”*.

Aunque los científicos sabían, por la estructura cristalina del grafito, que el cristal bidimensional de un átomo de espesor de grafeno existía, no se había desarrollado un método para extraerlo, que no fuera en las delgadas capas que deja un lápiz de grafito al escribir.

En el año 2004, en la universidad de Manchester en Inglaterra, los investigadores Andre Geim y Kostya Novoselov fueron capaces de producir artificialmente y aislar grafeno por primera vez. Literalmente, ellos tomaron un trozo de grafito y lo disectaron capa por capa hasta que solo quedó una última capa, en un proceso conocido como exfoliación.

El grafeno es esencialmente el bloque básico de construcción de todos los materiales gráficos de todas las otras dimensionalidades (figura N° 13).



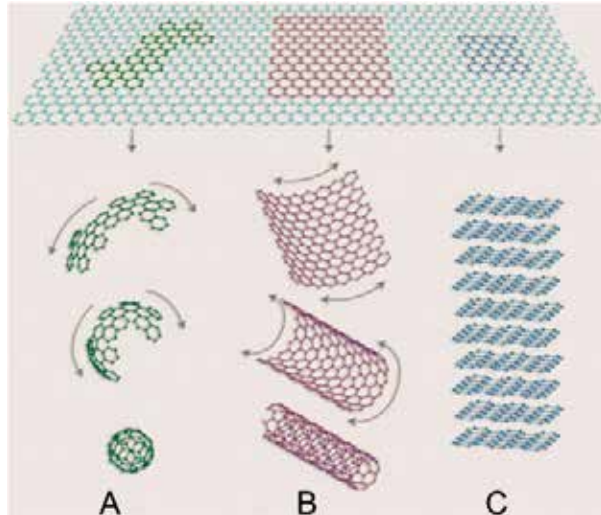


Figura N° 13: Materiales grafiticos derivados del grafeno. A) Fullerenos, B) Nanotubos de carbono, C) Láminas de carbono.

## 9. FABRICACIÓN O AISLAMIENTO DE GRAFENO

Hay varias maneras por las cuales los científicos han podido producir grafeno. La primera vía exitosa de producir una monocapa de grafeno es mediante exfoliación mecánica y química. [26] Sin embargo, en todos los centros de investigación actualmente se trabaja intensamente en diseñar mejores y más eficientes métodos de producir grafeno de mejor calidad. Existen dos aproximaciones al problema: métodos Top-down, esencialmente a partir de grafito, y métodos Bottom-up o la síntesis directa de grafeno.

Aunque esta revisión no es exhaustiva aquí se muestran algunos de ellos.

### 9.1. Métodos Top-down

#### 9.1.1. Deposición química de vapor (CVD) [25]

Es el método más común de crear monocapas y algunas capas de grafeno. Esta es una técnica que consiste en extraer átomos de carbono desde una fuente rica en ellos mediante reducción y depósito en un sustrato adecuado.

Típicamente, un sustrato de cobre se expone a un proceso de templado a baja presión y 1000 °C, y a través del horno fluyen gas metano e hidrógeno como reductor (ver figura N° 14). Los átomos de carbono del metano se depositan sobre el cobre creando una lámina continua de grafeno.



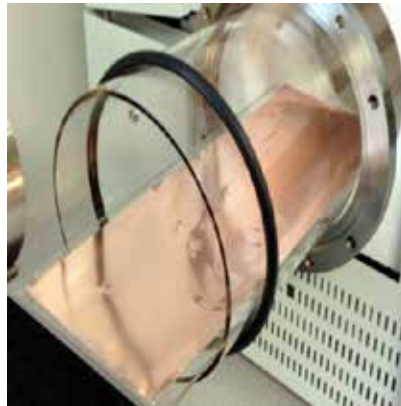


Figura N° 14: Técnica CVD sobre sustrato de cobre.

### 9.1.2. A partir de carburo de silicio [26]

En esta técnica, una pequeña cantidad de carburo de silicio es puesta en un recipiente que tiene un agujero. Este recipiente se sella al vacío o con gas argón y luego es calentado a 1500 °C. La alta temperatura causa que los átomos de silicio, moléculas de  $\text{SiC}_2$  y  $\text{Si}_2\text{C}$  se evaporen dejando tras sí una capa de grafeno (figura N° 15).

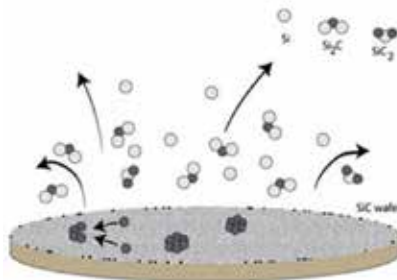


Figura N° 15: Diagrama esquemático de la técnica del carburo de silicio.

### 9.1.3. A partir de compuestos de intercalación [27]

Un compuesto de intercalación consiste en la inclusión de átomos o moléculas entre las capas de grafito. Esta técnica para producir grafeno usualmente no produce monocapas sino láminas de varias capas. Para producir grafeno, el proceso comienza con la intercalación de átomos de potasio entre capas de grafito, y luego el compuesto de intercalación es hecho reaccionar violentamente con alcohol (figura N° 16), produciendo la exfoliación

en láminas de hasta 30 capas de grosor. La técnica ha sido mejorada mediante la intercalación de oxígeno para producir láminas de mayor tamaño y grafeno a gran escala. [28]

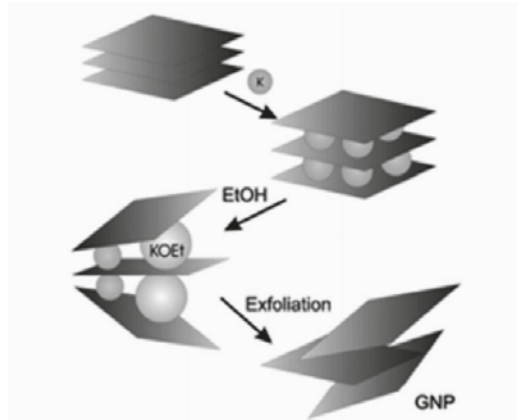


Figura N° 16: Diagrama esquemático que muestra el proceso de intercalación y exfoliación en grafito.

### 9.1.4. Mediante apertura de nanotubos de carbono [29]

Mediante esta tecnología se producen nanocintas de grafeno. La técnica consiste en la oxidación mediante permanganato de potasio de dobles enlaces en una hilera de un nanotubo de carbono, rompiendo de esta manera la pared tubular, como se muestra en la figura N° 17. El proceso no garantiza una cinta perfecta ni que el nanotubo se abra completamente. En la actualidad parece ser solamente un interesante ejercicio académico.

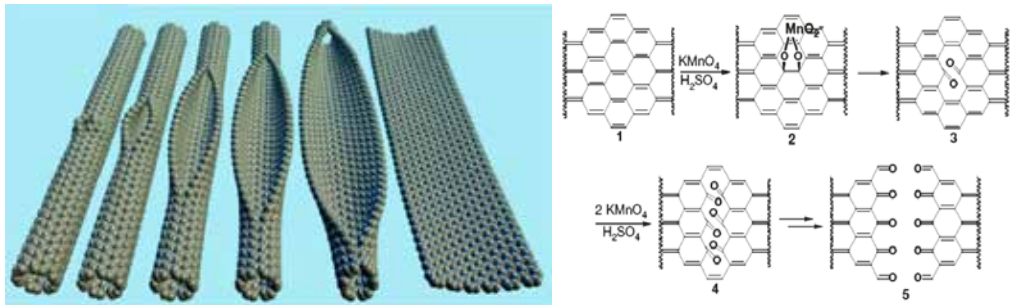


Figura N° 17: Secuencia esquemática del proceso de apertura mediante oxidación de un nanotubo.

## 9.2. Métodos bottom-up

La síntesis de grafenos bidimensionales de infinita longitud en ambas direcciones es termodinámicamente inestable, como fue ya mencionado. Los cálculos mecánico-cuánticos rápidamente muestran que la estructura más estable, aún para un sistema de pocos átomos de carbono, tiende a adoptar la forma curvada que finalmente dará



origen a un fullereno. Sin embargo, ha habido esfuerzos en intentar esta vía a partir de hidrocarburos policíclicos, moléculas aromáticas que podrían ser precursores adecuados para estos métodos bottom-up.

### 9.2.1. Síntesis orgánica total [30]

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP o PAH, por sus siglas en inglés) son moléculas planas con carbonos en hibridación  $sp^2$  y unidos entre sí mediante enlaces alternados dobles y simples. Aunque el número de carbonos es pequeño, no más de 20, es fácil visualizar que parecen pequeños trozos de grafeno, y naturalmente su estructura parece ofrecer una vía para la síntesis de grafeno desde esta base. La figura N° 18 muestra esquemáticamente esta suerte de “polimerización” de HAP como vía de generación de grafeno.

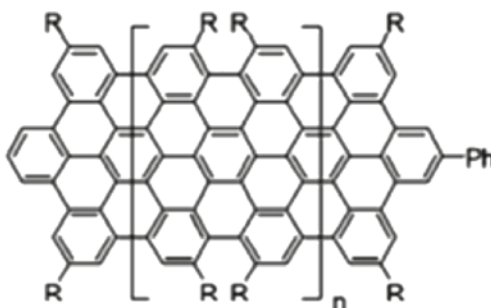


Figura N° 18: La estructura química de un HAP.

## 10. GRAFENO Y SU POSIBLE USO EN DEFENSA

Las investigaciones sobre producción y uso de grafeno se encuentran en sus primeros comienzos y queda aún por ver las maravillas que se producirán tanto en ciencia fundamental como en sus aplicaciones tecnológicas en un futuro cercano, sin embargo, en la actualidad hay algunas investigaciones con directa aplicación en Defensa.

Ya hay trabajos orientados a la elaboración de nuevos materiales derivados del grafeno. Así, en la Universidad de Wollongong (UOW) en Australia se ha desarrollado un nuevo material compuesto elaborado en base a una mezcla de igual proporción entre grafeno y nanotubos de carbono que produce las fibras más duras que se han fabricado hasta ahora. Su resistencia medida supera 6 veces a la del hilo de una araña y 12 veces al kevlar, y el nuevo material podría resultar más barato y más fácil de hacer por un método de hilado en húmedo. Estas nuevas fibras artificiales podrían utilizarse en aplicaciones tales como los chalecos antibalas y músculos artificiales. [36]



## 10.1. Armaduras transparentes de compuestos de poliuretano-grafeno [31]

Las extraordinarias propiedades del grafeno han llevado a los investigadores a imaginar un sinnúmero de posibles aplicaciones. El grafeno posee un alto módulo de Young ( $\sim 1,100$  Gpa) y también una alta fortaleza a la fractura (125 Gpa), medidos en delicados experimentos como se muestra en la figura N° 19.

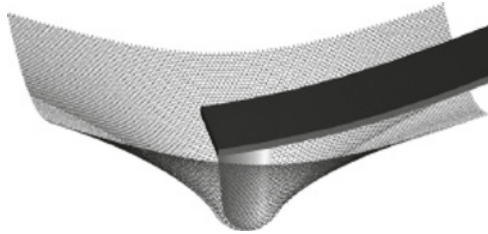


Figura N° 19: Punta de diamante de dos nanómetros de radio indentando una lámina monoatómica de grafeno. (*Science*, 321 (5887): 385).

Por otra parte, una monocapa de grafeno absorbe solo un 2.3% de la luz blanca, o lo que es lo mismo, posee un 97.7% de transmitancia. Esta propiedad, junto con las propiedades mecánicas, permite visualizar aplicaciones en reforzamiento de protecciones antibalas transparentes.

El diseño más común para armaduras transparentes resistentes a impactos de balas consiste en capas alternadas de vidrio y policarbonato. [32, 33] El vidrio actúa como un escudo duro, deformando la bala y disminuyendo su velocidad considerablemente. El policarbonato actúa como un amortiguador y disipa la energía del proyectil al mismo tiempo que aumenta la resistencia del vidrio a la fractura.

El grafeno puede ser incorporado al poliuretano mediante enlaces con oxígeno para formar un material que consiste en tres capas, como se muestra en la figura N° 20.

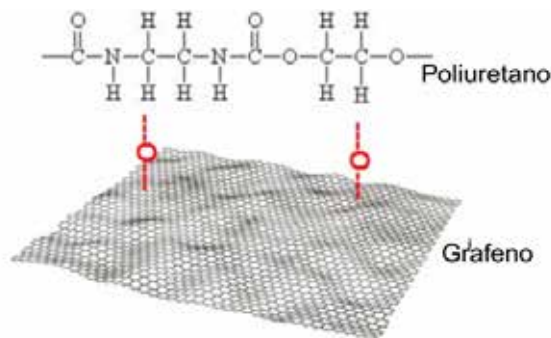


Figura N° 20: Compuesto de poliuretano-grafeno.



De este modo, el material consiste en tres capas (polímero enlazado al oxígeno enlazado al grafeno) en serie con diferentes constantes de deformación. Se puede determinar una constante de deformación efectiva para el sistema completo (suma de las tres constantes) que se reduce a una única capa con un módulo que representa todo el compuesto.

La incorporación de grafeno como refuerzo de nanocompuestos poliméricos es también una línea de investigación en la actualidad. [34]

Las características mecánicas del grafeno pueden también ser útiles en el desarrollo de aplicaciones que requieren alta resistencia, tales como armaduras o protecciones corporales para personal militar y vehículos.

## **10.2. Detectores de gas de 1-molécula [35]**

La excelente conductividad eléctrica del grafeno permite la fabricación de dispositivos para la detección de organismos extraños que al entrar en contacto con grafeno la alteren. Usando esta idea, un grupo de investigadores de la Universidad de Utah, liderado por el profesor L. Zang, han construido un prototipo que demuestra que sensores moleculares basados en grafeno pueden detectar moléculas de todo tipo, en particular la investigación se ha centrado en detectar partículas de explosivos y productos químicos como gas sarín y cloro, con resultados extremadamente rápidos y confiables.

El dispositivo utiliza dos electrodos recubiertos con una capa microscópica de grafeno enrollado. Se determina un patrón de conductividad eléctrica entre los electrodos y al exponerlo a moléculas extrañas, se altera la conductividad de manera específica del sensor.

Las aplicaciones militares y de seguridad son los principales campos de aplicación.

## **10.3. Otras aplicaciones potenciales del grafeno**

La excelente conductividad del grafeno lo hacen adecuado para recubrir el material de superficie de aeronaves como una forma de prevenir daños por impacto de rayos. También como detector de tensiones anómalas en las alas o fuselaje.

Algunos otros usos no militares que pueden ser encontrados en la literatura son:

- Transistores en base a grafeno.
- Circuitos integrados.



- Electrodo conductores transparentes.
- Ultra condensadores para almacenamiento de energía.
- Biodispositivos de grafeno.
- Nanocompuestos conductores térmicos y eléctricos.
- Recubrimientos antiestáticos.
- Compuestos conductores transparentes, etc.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] HOLLINS, R.C. (1999). *Materials for optical limiters. Solid State and Materials Science*, 4, 189; SAVAGE, S.J. (2003). *Swedish Defense Res. Agency, FOI-R-1103-SE*, Dec.
- [2] SHINAR, J.; VARDENY, Z.V. and KAFABI, Z.H. (eds.) (2000). *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-based Materials*, Marcel Dekker Inc. NY.
- [3] CHEN, Q. *et al.* (2003). *Applied Physics Letters*, 83, 211.
- [4] HAGAN, D. J. (2000). "Optical Limiting" in *Handbook of Optics*, Vol. 4, M. Bass, Ed, Optical Society Of America.
- [5] LIAO, K.S. *et al.* (2010). *Chemical Physics Letters*, 489, 207.
- [6] CHABAN, V. V.; FILETI, E. E.; PREZHDO, O. V. (2015). *J. PHYS. Chem. Lett.*, 6, 913.
- [7] LOUFTY, R.O.; WEXLER, E.M. Proc. 2001 *DOE Hydrogen Program Rev*, NREL/CP-570-30535.
- [8] YAN, Q.L.; GOZIN, M.; ZHAO, F.Q.; COHEN, A.; PANG, S.P. (2016). *Nanoscale*, 8, 4799.
- [9] POPOV, V.N. (2004). *Materials Science and Engineering*, R 43, 61-102.
- [10] <http://mailhost.ccs.uky.edu/~ernst/carbontubes/structure.html>
- [11] ADLER, J.; HASHIBON, A.; SCHREIBER, N.; SORKIN, A.; SORKIN, S.; WAGNER, G. (2002). "Visualization of MD and MC Simulation for Atomistic Modeling". *Computer Physics Communication*, 147, 665-9.
- [12] THOSTENSON, E.T.; REN, Z.; CHOU, T.S. (2001). *Composite Science and Technology*, 61, 1889.



- [13] LAU, K.T.; HUI, D. (2002). *Composites, B* 33, 263.
- [14] ABDELKADER, M. *et al.* *The investigation of carbon nanotubes for light armour materials*. En: 23rd Army Science Conference, Orlando FL 2002.
- [15] SPRADLING, D.M.; GUTH, R.A. (2003). *Carbon Foams*, *Advanced Materials and Processes*, 161, 29.
- [16] ANDO, Y. *et al.* (1999). Physical properties of multiwalled carbon nanotubes. *International Journal of Inorganic Materials*, 1, 77.
- [17] AN, K.H. *et al.* (2001). *Advanced Functional Materials*, 11, 387.
- [18] ZANDONELLA, C. (2001). *Nature*, 410, 734.
- [19] PRADHAN, B.K. *et al.* (2002). *Journal of Material Science*, 17, 2209.
- [20] CHOPRA, S. *et al.* (2003). *Applied Physics Letters*, 83, 2280.
- [21] NOVAK, J. P. *et al.* (2003). *Applied Physics Letters*, 83, 4026.
- [22] GARDNER, S.T.P. *et al.* *Conductive polymer blends for nontoxic obscurant materials*. En: 23rd Army Science Conference, Orlando FL 2002.
- [23] QIAN, D. *et al.* (2000). *Applied Physics Letters*, 76, 2868.
- [24] DE LA FUENTE, J. <http://www.graphene.com>. 13 abril 2015.
- [25] <http://www.sciencedaily.com/releases/2012/09/120910082304.htm>
- [26] LIU, N. *et al.* (2008). *Advanced Functional Materials*, 18, 1518.
- [27] DOUGLAS, S. (2005). *Journal of Material Chemistry*, 15, 974.
- [28] TUNG, V.C.; Allen, M.J. (2008). *Nature Nanotech*, 4, 25.
- [29] TRUONG, Q.T.; Lee, D.S. (2009). *Nature*, 458, 16.
- [30] YANG, X. Y.; ROUHANIPOUR, X.; MULLEN, H. J. (2008). *Journal of the American Chemical Society*, 4216, 130.



- [31] HUANG, W. *et al.* (2012). *Journal of Material Chemistry*, 22, 7010.
- [32] NJOROGE, Jean L. (2012). “*Atomistic Simulation of Graphene-Polyurethane Nanocomposite for Use in Ballistic Applications*”. Doctoral dissertation, Texas A & M University. <http://hdl.handle.net/1969.1/151360>.
- [33] LEE, J-H. *et al.* (2014). “Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration”. *Science*, 346.6213, 1092.
- [34] AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (2009). *Nano*, 3, 3884.
- [35] <http://www.grafeno.com/grafeno-sensors-moleculares/>
- [36] [http://www.mde.es/areasTematicas/investigacionDesarrollo/sistemas/Monografias del SOPT12](http://www.mde.es/areasTematicas/investigacionDesarrollo/sistemas/Monografias%20del%20SOPT12)