



TEXTOS ACADÉMICOS UNIVERSITARIOS

MATERIALES DE CARBONO

del grafito al grafeno

M^a Amparo Borrell Tomás
M^a Dolores Salvador Moya



EDITORIAL
REVERTÉ

ED | UPV

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · Caracas · México

Serie *Textos Académicos Universitarios* ; 2

Autores:

© M^a Amparo Borrell Tomás
© M^a Dolores Salvador Moya

De la presente edición, 2015:

© Editorial Reverté, S.A., 2015
ISBN: 978-84-291-4752-0
1431

© Editorial Universitat Politècnica de València
ISBN: 978-84-9048-252-0
Ref.: 0175_12_01_01

Distribución:

EDITORIAL REVERTÉ, S. A. Loreto, 13-15. Local B
08029 Barcelona. ESPAÑA
Tel: +(34) 93 419 33 36
Fax: +(34) 93 419 51 89
reverte@reverte.com
www.reverte.com

Depósito legal: V-2622-2015
Imprime: By Print Percom S.L.

Queda prohibida la reproducción, distribución, comercialización, transformación, y en general, cualquier otra forma de explotación, por cualquier procedimiento, de todo o parte de los contenidos de esta obra sin autorización expresa y por escrito de sus autores.

Impreso en España

ÍNDICE

Prólogo	VII
1. Materiales de carbono	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Precursores de materiales de carbono.....	4
1.3. Caracterización de materiales de carbono	6
1.3.1. Microscopía óptica aplicada a la caracterización de materiales de carbono.....	7
1.3.2. Propiedades de materiales de carbono	12
1.4. Caracterización de materiales porosos de carbono.....	14
1.5. Grafito sintético	17
1.5.1. Estructura, propiedades y clases	17
1.5.2. Preparación y precursores	19
1.5.3. Aplicaciones.....	22
2. Materiales compuestos carbono/carbono	25
2.1. Introducción.....	25
2.2. Preparación de materiales compuestos carbono/carbono	26
2.3. Precursores de matrices de materiales compuestos carbono/carbono	28
2.4. Factores que afectan las propiedades mecánicas de los materiales compuestos C/C.....	29
2.5. Tendencias futuras.....	30
3. Fibras y nanofibras de carbono	33
3.1. Introducción.....	33
3.2. Definición y clasificación.....	36
3.3. Preparación de fibras de carbono.....	37
3.3.1. Fibras de carbono a partir de rayón.....	38
3.3.2. Fibras de carbono a partir de PAN.....	38
3.3.3. Fibras de carbono a partir de breas	39
3.4. Nanofibras de carbono	40
3.4.1. Estructura	41

3.4.2. Propiedades mecánicas.....	42
3.4.3. Tratamiento superficial de las FC y NFC.....	43
3.5. Aplicaciones de las fibras y nanofibras de carbono.....	44
3.6. Aplicaciones de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra de carbono.....	50
4. Materiales compuestos de fibra de carbono en la industria aeronáutica.....	65
4.1. Introducción.....	65
4.1.1. Procesos de fabricación.....	70
4.1.1.1. Encintado automático.....	71
4.1.1.2. Preimpregnados.....	72
4.1.1.3. Posicionamiento automático de fibras.....	74
4.1.1.4. Conformado en caliente.....	76
4.1.1.5. Transferencia de resina, infusión e inyección.....	77
5. Grafeno.....	81
5.1. Síntesis del grafeno.....	82
5.2. Propiedades del grafeno.....	83
5.2.1. Conductividad eléctrica.....	84
5.2.2. Conductividad térmica.....	85
5.2.3. Resistencia mecánica.....	86
5.2.4. Otras propiedades de interés.....	87
5.3. Aplicaciones y futuras perspectivas del grafeno.....	90

PRÓLOGO

La presente edición transmite de una forma sencilla y directa las bases que facilitan el conocimiento del intrincado y variado mundo de los materiales de carbono. Partiendo de su evolución histórica, síntesis, estructura, propiedades y técnicas de caracterización, se inicia el recorrido con clásicos como el grafito y los materiales porosos. La siguiente parada se realiza en aquellos que se pueden considerar como más representativos desde el punto de vista industrial; es el caso de las fibras de carbono y los materiales compuestos carbono-carbono. Se pone especial énfasis en los materiales compuestos, a los que se dedica la mayor parte de esta publicación, por su singularidad y repercusión en los sectores de la automoción y la aeronáutica. Es este un tema vivo porque en la actualidad se sigue investigando en la mejora de los procesos y en la incorporación de nuevos componentes, en un intento de avanzar en la optimización de sus propiedades y, en consecuencia, de su comportamiento en servicio.

El mundo de los materiales de carbono no deja de sorprendernos. Cuando ya parecía que se conocía todo sobre ellos (grafito, diamante, carbones activados, fibras, etc.), recientemente han aparecido, en un período de tiempo relativamente corto, estructuras nuevas como los fullerenos, los nanotubos y, por último, el grafeno. El descubrimiento del grafeno ha causado una auténtica revolución científica y tecnológica, creando expectativas que van más allá de lo imaginable. Aunque no se alcancen todas las previsiones, queda claro que el camino recorrido ya ha merecido la pena desde el punto de vista científico y tecnológico. El capítulo dedicado al grafeno en esta edición conecta con los capítulos anteriores sobre materiales compuestos porque también se está utilizando como carga o refuerzo, con metales, cerámicos y polímeros. Aporta mejoras sustanciales en relación con la conductividad eléctrica, la conductividad térmica, la resistencia, etc. Otras propiedades, como son su biocompatibilidad y carácter bactericida, representan un valor añadido en su utilización en el campo de la salud.

Esta historia nos enseña que en ciencia nunca se debe dar nada por zanjado, siempre pueden ocurrir pequeños "milagros", en tanto y en cuanto son totalmente inesperados. Y esto ha ocurrido en el caso del carbono, uno de los elementos más abundantes en la naturaleza; un átomo que posiblemente seguirá dando sorpresas. Para comprenderlo basta examinar su estructura electrónica, que es la que le permite combinarse consigo mismo y con otros elementos para dar una infinidad de compuestos. Esta versatilidad es la que permite sintetizar los materiales que nos ocupan. Se puede jugar con el grado de perfección estructural, con la morfología, con la arquitectura..., en una palabra diseñar el material según la aplicación a la que se va a destinar.

Las autoras de este texto han conseguido un documento interesante y de fácil lectura, que sin duda ayudará a despertar en el estudiante el interés por el fabuloso e increíble mundo de los materiales de carbono.

Rosa Menéndez
Profesora de investigación del CSIC-INCAR

Capítulo 1

Materiales de carbono

1.1. Introducción

El carbono es uno de los elementos más abundantes de la naturaleza y tiene la capacidad de combinarse químicamente consigo mismo y con otros elementos mediante fuertes enlaces covalentes [1]. Esta combinación puede dar lugar a una gran variedad de estructuras que permiten el desarrollo de materiales con propiedades muy diferentes: materiales extremadamente duros y aislantes –como el diamante– o fácilmente deslaminables y altamente conductores –como el grafito– o muy densos y con una alta resistencia mecánica –como por ejemplo los materiales compuestos carbono/carbono– [2,3].

Los materiales de carbono tienen un amplio espectro de aplicaciones, entre las que cabe destacar la industria aeronáutica y de automoción, el sector energético (carbones activados, adsorbentes para almacenamiento de energía o como soporte de catalizadores), la construcción, el sector biotecnológico, etc. (Figura 1.1).

Este amplio espectro de aplicaciones se ve reforzado por el hecho de que solamente los materiales de carbono son capaces de operar a altas temperaturas en las condiciones más extremas, y por la circunstancia de que no sólo mantienen sus propiedades con la temperatura, sino que incluso las mejoran [4].

Factores como la tecnología utilizada en el proceso de preparación del material de carbono (fase gas o fase líquida), las condiciones experimentales en las que se aplica (presión, temperatura), el precursor utilizado, hacen posible que se obtengan materiales de tan variadas características y comportamiento. Estos materiales pueden ser diseñados prácticamente a la carta, dependiendo de la aplicación a la que vayan a ir destinados (Figura 1.1), incluso se pueden crear materiales “*con defectos*” (Figura 1.2) para un importante campo de aplicación en química fina y medio ambiente.

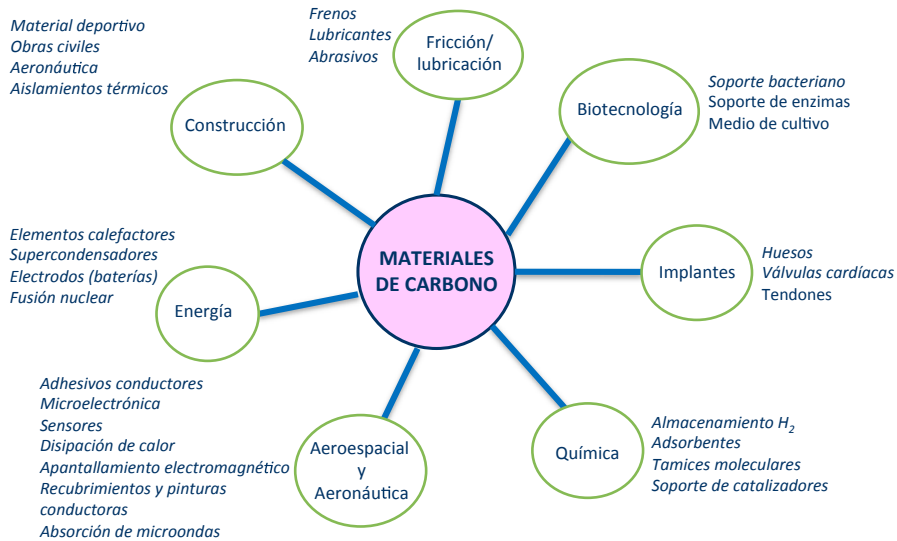


Figura 1.1. Aplicaciones de los materiales de carbono

Los materiales de carbono han recabado mucha atención desde el descubrimiento de los fullerenos (1985) y los nanotubos de carbono (1991) [5]. Sin embargo, los materiales de carbono tradicionales han jugado un importante papel desde tiempos prehistóricos (pigmento en pinturas rupestres, componente de la pólvora y escritura), y han contribuido al desarrollo industrial y tecnológico de nuestra sociedad (siderurgia).

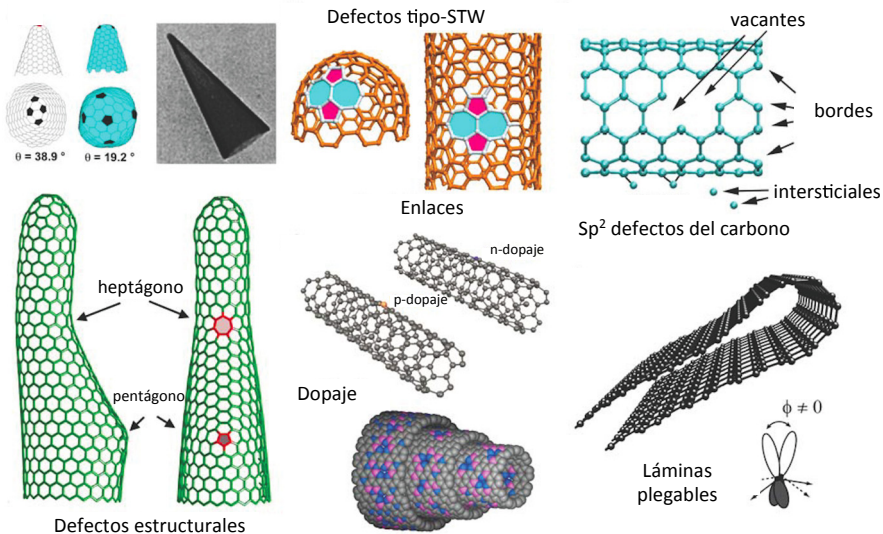


Figura 1.2. Variedades estructurales de carbono tipo grafeno, mostrando defectos (Fuente: M. Terrones) [fecha de consulta: 5 Abril 2015]

El descubrimiento de las fibras de carbono en los años 60, con su elevada resistencia y flexibilidad, supuso un hito importante en el desarrollo de estos materiales. En paralelo, se descubre el carbono vítreo, así denominado por presentar una superficie de fractura concooidal (frágil), característica de los materiales amorfos, con unas propiedades similares al vidrio, muy duro y frágil, y con una impermeabilidad a los gases no observada hasta entonces en materiales de carbono; sus propiedades son totalmente opuestas a las del grafito. En este periodo, el hallazgo de nuevas formas estructurales de carbono grafitico, tipo aguja y esférico, contribuyó al desarrollo de nuevos productos de carbono para muy diversas aplicaciones.

La excelente biocompatibilidad de los materiales de carbono, descubierta en los años 70, permitió su utilización en prótesis, ligamentos y válvulas cardíacas, entre otros.

En el inicio de los años 80, el desarrollo de la tecnología para la producción de bloques de grafito isótropo de alta densidad, permitió su utilización en reactores de alta temperatura, en equipos de síntesis de cristales semiconductores y para componentes de electrodos de descarga eléctrica. A mediados de los años 80, el descubrimiento de los fullerenos coincide con la introducción de las fibras de carbono en la ingeniería civil-sistemas arquitectónicos (edificios, puentes) [6,7].

En los años 90, con el descubrimiento de los nanotubos de carbono, se abre una nueva era relacionada con los materiales de carbono: la era de los materiales nanoestructurados. El mundo del carbono ya no se reduce a las estructuras planas tipo grafito o tridimensionales tipo diamante, sino que nos encontramos con *estructuras cerradas* que contienen pentágonos de átomos de carbono y carbonos tubulares con diámetros en la escala de los nanómetros, constituidos por una lámina sencilla curvada de átomos de carbono en distribución hexagonal. El descubrimiento de los nanotubos de carbono de una sola pared (*single-wall*) y de pared múltiple (*multi-wall*), estimuló el interés de científicos e ingenieros en campos relacionados con la nanotecnología (Figura 1.3). Prácticamente en la misma época surgen nuevas aplicaciones de los materiales de la familia del grafito, tales como materiales anódicos para baterías de ión-Li recargables, fibras de carbono para purificación de agua, electrodos de carbono activado para supercondensadores de doble capa eléctrica, etc.

En el 2004 se consiguió aislar por primera vez el grafeno, con una estructura laminar plana, de un átomo de grosor [8]. Sus excepcionales propiedades eléctricas revolucionaron el ámbito científico, y encontraron aplicación en electrónica (ordenadores ultra-rápidos y sustituyendo al silicio), en la futura construcción de ascensores espaciales, en sistemas de protección personal (chalecos antibalas), en el ámbito de la seguridad, etc. En julio de 2008, investigadores de la Universidad de Columbia confirmaron que se trata del material más resistente identificado hasta el momento. En el 2010, los investigadores K. S. Novoselov y A. K. Geim recibieron el Premio Nobel de Física por el descubrimiento de este material tan singular, el grafeno.

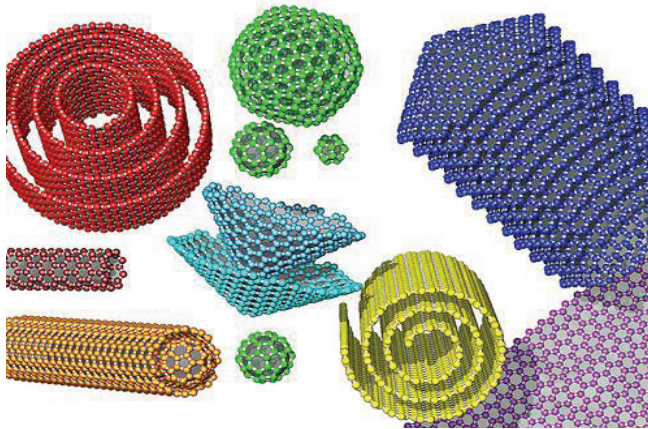


Figura 1.3. Nanoformas de carbono

1.2. Precursores de materiales de carbono

Se pueden definir los materiales de carbono como aquellos materiales que están compuestos mayoritariamente por átomos de carbono [1]. Es necesario utilizar esta definición tan general, como se ha comentado anteriormente, debido a la gran variedad de materiales existentes, con muy diversas estructuras, propiedades y, por lo tanto, aplicaciones.

Así pues, y de forma general, podríamos considerar como precursor de material de carbono todo aquello que tenga un alto contenido en el elemento C (carbono). En esta categoría encontramos biomasa, resinas fenólicas, derivados del carbón y petróleo, etc.

El hecho de que los materiales de carbono se puedan obtener a partir de muy diversos precursores, y en diferentes medios y condiciones, es lo que determina la gran variedad de materiales de carbono existentes (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Precursores y materiales de carbono

Precuror	Intermedio	Material de carbono
Hidrocarburos gaseosos	--	Negros de carbono, carbono pirolítico, fullerenos
Petróleo	Brea de petróleo	Coque de aguja, fibras, matrices
Compuestos puros	Brea de mesofase	Microesferas de mesofase, fibras, espumas
Carbón	Brea de alquitrán	Coque de aguja, fibras, matrices
Carbón	Char	Carbones activados
Biomasa		
Polímeros	PAN	Fibras
	Resinas	Carbono vítreo, matrices
	Poliimidas	Películas de grafito

Esta gran diversidad se justifica fundamentalmente por dos motivos: la flexibilidad de la química de coordinación del carbono (pueden formar enlaces simples, dobles o triples en una misma estructura) y la posibilidad de formar enlaces con otros elementos como el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, boro, etc., tanto en la superficie del material carbonoso como en el interior de su propia estructura.

Son muchas y muy variadas las clasificaciones que se podrían establecer para los precursores de carbono. No obstante, los más importantes son los precursores en fase gaseosa y en fase líquida y a continuación los describiremos brevemente.

Precursores en fase gaseosa para la preparación de materiales de carbono

A partir de un hidrocarburo en fase gas, sometido al tratamiento adecuado, se pueden obtener múltiples materiales de carbono: negro de carbono, grafito pirolítico, carbones tipo diamante e incluso fullerenos, nanotubos de carbono y un largo etcétera. Otro de los precursores ampliamente utilizados en este campo son los grafitos, que por procedimientos láser, descargas eléctricas, etc., se pueden también transformar en diferentes tipos de materiales de carbono (Figura 1.4).

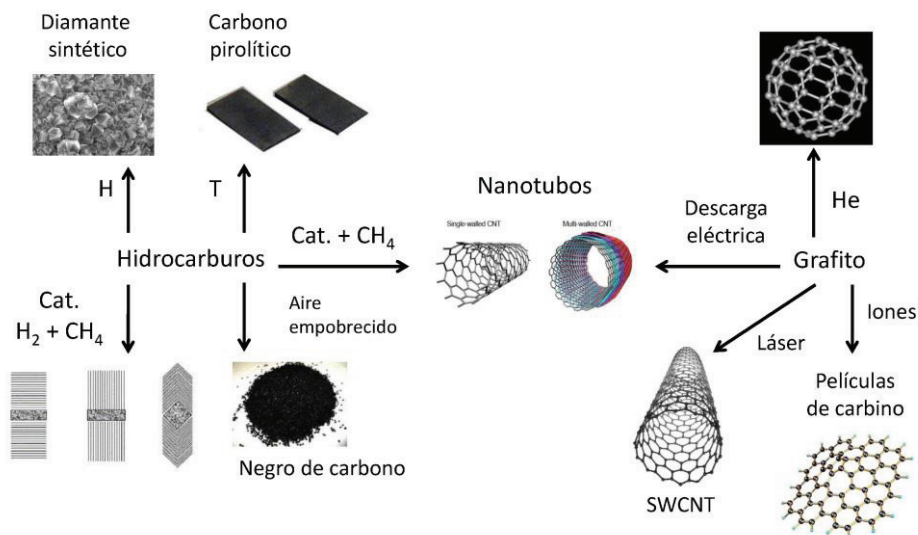


Figura 1.4. Precursores de materiales de carbono en fase gas

Precursores en fase líquida para la preparación de materiales de carbono

Cuando se utiliza un medio líquido o sólido, la estructura del material de carbono resultante depende fundamentalmente de la temperatura utilizada en su preparación y de la composición química del precursor. Para obtener materiales en los que el principal componente es el átomo de carbono, como son los polímeros orgánicos o los hidrocarburos aromáticos policíclicos (puros, mezclas, breas), estos deben ser tratados térmicamente en atmósfera

inerte, proceso que se conoce con el nombre de *carbonización*. Esta transformación involucra un conjunto de reacciones que van desde la destilación y craqueo térmico de compuestos de bajo peso molecular hasta la polimerización de los componentes más reactivos, que conducen a la formación de un producto sólido carbonoso [9-12].

Las reacciones que tienen lugar durante esta transformación vienen determinadas por el tipo de precursor, en concreto si son materiales grafitizables o no grafitizables, y las condiciones del tratamiento térmico (Figura 1.5).

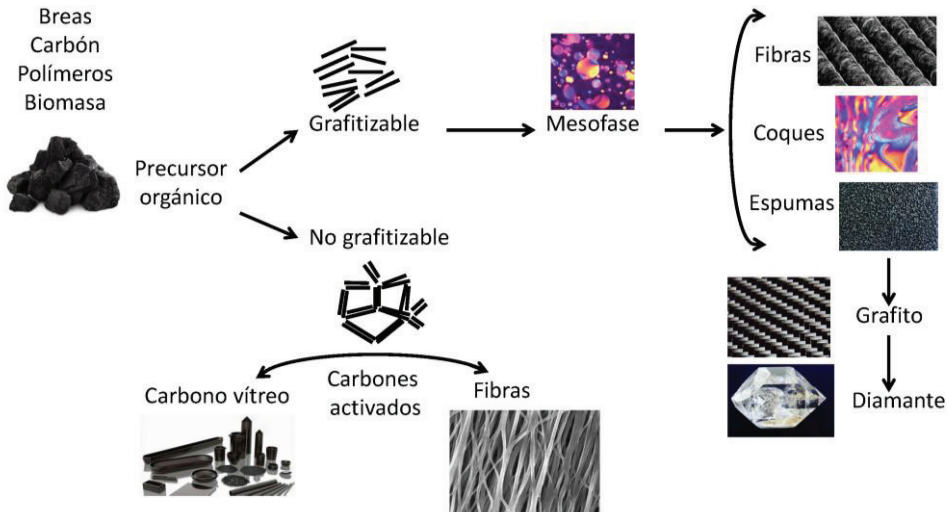


Figura 1.5. Precursores de materiales de carbono en fase líquida

1.3. Caracterización de materiales de carbono

El carbono tiene una configuración electrónica fundamental $(1s^2)(2s^2 2p_x 2p_y)$, pudiendo combinarse consigo mismo de diferentes formas, resultantes de las distintas hibridaciones de sus orbitales. Así, con hibridación sp^3 tenemos el diamante, con hibridación sp^2 , el grafito, con hibridación sp , los carbinos y, con lo que pueden considerarse formas de hibridación intermedia, están, por ejemplo, los fullerenos y los nanotubos. La mayoría de los materiales de carbono se engloban dentro de la familia del grafito y constituyen una amplia variedad de materiales construidos todos a partir de átomos de carbono con hibridación mayoritaria sp^2 , pero con distinto grado de orden.

Como consecuencia de su distinta estructura, los materiales de carbono presentan propiedades muy diferentes. Esta gran diversidad hace que los materiales de carbono tengan aplicaciones en muy distintos campos. Para cada una de ellas es importante que el material tenga unas propiedades determinadas (Tabla 1.2). Por ejemplo, en los materiales que van a ser utilizados en aplicaciones estructurales son importantes sus propiedades mecánicas, su conductividad térmica y/o eléctrica, y su expansión térmica, mientras que para aplicaciones en el campo de la química los materiales han de tener determinada porosidad, área superficial y química superficial, entre otras características.

Tabla 1.2. Propiedades mecánicas y tribológicas de materiales de carbono

Propiedades mecánicas	Propiedades tribológicas	Propiedades térmicas
Ensayos de fractura	Ensayos pin-on-ball	Medida de conductividad
Ensayos de fatiga	Ensayos pin-on-disk	Medida del coeficiente de expansión
Ensayos de corrosión	Ensayos disk-on-disk	Medida del calor específico
Ensayos de resistencia	Ensayos de erosión	

La variedad de técnicas y métodos que existen para caracterizar esta diversidad de propiedades es muy grande (Tabla 1.3). A continuación se presenta de forma breve los fundamentos y la utilidad de las técnicas más importantes o habituales en la caracterización de los materiales de carbono [12-16].

Tabla 1.3. Caracterización de materiales de carbono

Caracterización de la estructura	Caracterización de la pureza
Microscopía óptica	Espectroscopía dispersiva de energías de rayos X
Microscopía electrónica de transmisión	Microanálisis por sonda de electrones
Microscopía electrónica de barrido	Fluorescencia de rayos X
Microscopía de fuerza atómica	Porosidad
Microscopía de efecto túnel	Área superficial (BET)
Difracción de rayos X	Densidad (geométrica, He, H ₂ O, Hg)
Espectroscopía Raman	

1.3.1. Microscopía óptica aplicada a la caracterización de materiales de carbono

La microscopía óptica es una herramienta muy versátil en la caracterización de materiales, la cual proporciona abundante información sobre asociaciones entre diversos componentes y sobre las propiedades específicas de cada uno de ellos. Esta técnica permite describir la heterogeneidad de la muestra, a diferencia de aquellas técnicas de caracterización global que solo ofrecen información promedio de la muestra en su conjunto. En los materiales carbonosos es de particular importancia, ya que se utilizan precursores de naturaleza heterogénea para su preparación y donde, además, se mezclan distintos componentes para obtener las propiedades deseadas del producto final.

Configuración del microscopio óptico para el estudio de los materiales de carbono

La variedad existente de materiales de carbono se debe a las características especiales del átomo de carbono, que le permite enlazarse con diversas configuraciones para dar lugar a formas alotrópicas tan distintas como el grafito, los fullerenos o el diamante, además de una gran variedad de formas intermedias que se aproximan en mayor o menor medida a la estructura del grafito. Los materiales de carbono suelen prepararse a partir de precursores ricos en carbono tales como el carbón, biomasa, residuos de petróleo sometidos a diversos tratamientos, o bien a partir de depósitos en fase vapor. Estos componentes son esencialmente opacos y, por lo tanto, se tienen que estudiar utilizando microscopía de reflexión. Para obtener imágenes perfectamente nítidas, una de las características más importantes que se requiere es tener una superficie pulida y perfectamente horizontal sobre la que se hace incidir un rayo de luz perpendicular. La luz es reflejada por la superficie, retorna a través del objeto y con un sistema de espejos se dirige hacia los oculares para su observación, o hacia un fotomultiplicador para su registro.

Cuando un haz de luz polarizada en una determinada dirección incide sobre una superficie plana pulida e isotrópica, el haz se refleja vibrando en la misma dirección. El analizador, situado normalmente a 90° del polarizador, no dejará pasar la luz y cuando ambos estén insertados la partícula no se verá aunque se cambie su posición en la platina del microscopio. Si la sustancia es anisótropa la luz se reflejará vibrando en dos direcciones perpendiculares entre sí, que corresponden a las direcciones preferentes del cristal. Estas ondas se recomponen en el analizador dejando pasar una cierta cantidad de luz. Girando la partícula 360° obtendremos posiciones de máxima iluminación, con buen contraste y excelente resolución. Por ejemplo: en el campo de los carbones activos, la microscopía óptica ha mostrado su utilidad para el seguimiento de la influencia de la etapa de oxidación en el proceso y, también, para determinar la influencia de la intensidad del tratamiento térmico. De igual modo, permite seguir el proceso de carbonización de breas de alquitrán de hulla en las que dependiendo de la intensidad del tratamiento térmico se va a poder distinguir entre la fase isotrópica y la cantidad de mesofase generada en cada fase del proceso, y la presencia de otros componentes.

Microscopía óptica de luz polarizada

La resolución máxima que se puede alcanzar mediante esta técnica es de 1 μm . El microscopio de luz reflejada lleva dos prismas de Nicol intercalados en el paso de la luz, uno anterior a la muestra (polarizador) y otro posterior (analizador). De esta manera, operando con prismas de Nicol cruzados para evidenciar estas diferencias, es posible conocer las variaciones en la orientación cristalina local en la muestra, que se traducen en variaciones locales de luminosidad. La microscopía óptica permite estudiar la textura óptica de los materiales de carbono, la cual puede variar desde isotrópica hasta dominios fluidos, dependiendo de la extensión de las regiones cristalinas con la misma orientación. También, se puede cuantificar la porosidad de un material, determinar el porcentaje de distintos componentes presentes (por ejemplo, fibra y matriz en un material compuesto carbono-carbono), así como estudiar la distribución de distintos constituyentes dentro de la muestra, siempre y cuando el tamaño de los poros/componentes sea superior al límite de resolución del microscopio (1 μm) (Figura 1.6).

Para seguir leyendo haga click aquí