

ARTÍCULO ORIGINAL

20 Años de grafeno: ¿se están cumpliendo las expectativas? 20 Years of Graphene: Are Expectations Being Met?

Nazario Martín León*

Académico Correspondiente de la Sección de Ciencias Experimentales de la Real Academia de Doctores de España
nazmar@quim.ucm.es

RESUMEN

En este artículo se presenta la situación actual del primer material bidimensional conocido, el grafeno, descubierto hace 20 años por A. Geim y K. Novoselov. Su espectacular desarrollo de propiedades ha hecho que su uso se investigue en prácticamente todas las áreas, habiendo dado lugar a los denominados materiales bidimensionales o 2D. Este hecho, por sí solo, justifica las expectativas después de 20 años de su descubrimiento.

PALABRAS CLAVE: Grafeno, Materiales 2D, Nanoestructuras de carbono.

ABSTRACT

This article presents the current state of the first known two-dimensional material, graphene, discovered 20 years ago by A. Geim and K. Novoselov. Its remarkable development of properties has led to research into its applications in virtually all fields, giving rise to the so-called two-dimensional or 2D materials. This fact alone justifies the expectations that have emerged 20 years after its discovery.

KEYWORDS: Graphene, 2D Materials, Carbon Nanostructures.

* Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química. UCM. IMDEA-Nanociencia, Campus de Cantoblanco.

1. INTRODUCCIÓN

El “Grafeno es el nombre dado a una sola capa de átomos de carbono densamente empaquetados en una estructura de panal de abeja”. Esta es la definición proporcionada por Konstantin Novoselov y Andre Geim en su trabajo seminal publicado en *Science* (2004), en el que se describe por vez primera el aislamiento de grafeno.¹ Hasta ese momento, el grafeno había sido explorado como un modelo teórico y se creía que era inestable en estado libre, tendiendo a formar estructuras curvas como fullerenos o nanotubos.² Desafiando las predicciones en contra de su existencia, el grafeno monocapa fue obtenido de manera inesperada mediante un método tan simple como ingenioso. Utilizando cinta adhesiva, se exfoliaron muestras de grafeno a partir de pequeños fragmentos de grafito pirolítico altamente orientado. La primera imagen de AFM de grafeno monocapa y su estructura química se muestran en la Figura 1.

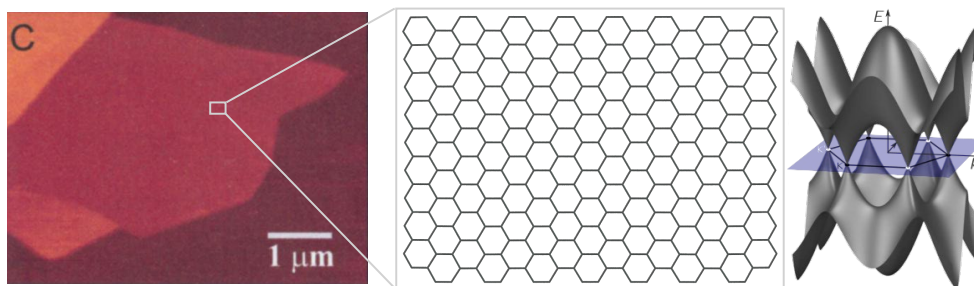


Figura 1. Primera imagen de AFM de grafeno monocapa (izquierda), estructura química del grafeno (centro) y estructura de bandas del grafeno con conos de Dirac ubicados en un plano hexagonal (derecha) (Figura tomada de ref. 1).

Junto con el descubrimiento del grafeno, sus sorprendentes propiedades electrónicas posicionaron a este material como el mejor candidato para aplicaciones de transistores metálicos, ofreciendo también transporte balístico. En 2005, se confirmó que los portadores de carga en el grafeno imitan partículas relativistas con masa en reposo nula y una velocidad efectiva de la luz, comportándose como fermiones de Dirac sin masa.³ Desde el punto de vista de las propiedades electrónicas, el grafeno es un semiconductor de diferencia de energía cero entre las bandas de valencia y de conducción (Figura 1, derecha).

Este primer cristal atómico bidimensional marcó un hito en la ciencia de materiales y de la materia condensada. Solo tres años después de su descubrimiento, en 2007, Geim y Novoselov publicaron una compilación de las propiedades y aplicaciones potenciales observadas en su trabajo “The Rise of Graphene”, proporcionando evidencia clara del rápido interés de la comunidad científica en este material bidimensional.⁴

En este artículo se pretende recordar y celebrar el descubrimiento de este nuevo alótropo de carbono en dos dimensiones que, algunos, han considerado un regalo de los dioses. Han

transcurrido ya veinte años desde este descubrimiento y es momento de cuestionarse si se están cumpliendo las expectativas creadas en su origen.^{5,6}

2. LA AVENTURA DEL DESCUBRIMIENTO DEL GRAFENO

En una tarde de viernes como cualquier otra, mientras realizaban experimentos para los que no había tiempo durante el resto de la semana, Andre Geim y Konstantin Novoselov encontraron el viento a su favor. Armados con curiosidad, una saludable dosis de escepticismo y un humilde trozo de grafito, emprendieron una búsqueda nocturna que reescribiría los libros de texto.

Su viaje comenzó con una simple observación. El grafito, el material utilizado en las minas de los lápices, está compuesto por innumerables capas apiladas una sobre otra.⁷ ¿Qué pasaría, se preguntaron, si pudieran desprender solo una de esas capas? Una lámina de carbono de espesor atómico (Figura 2).

Con la tenacidad de los exploradores, comenzaron su experimento. Utilizando una herramienta mundana, cinta adhesiva, empezaron a pelar el grafito capa por capa.

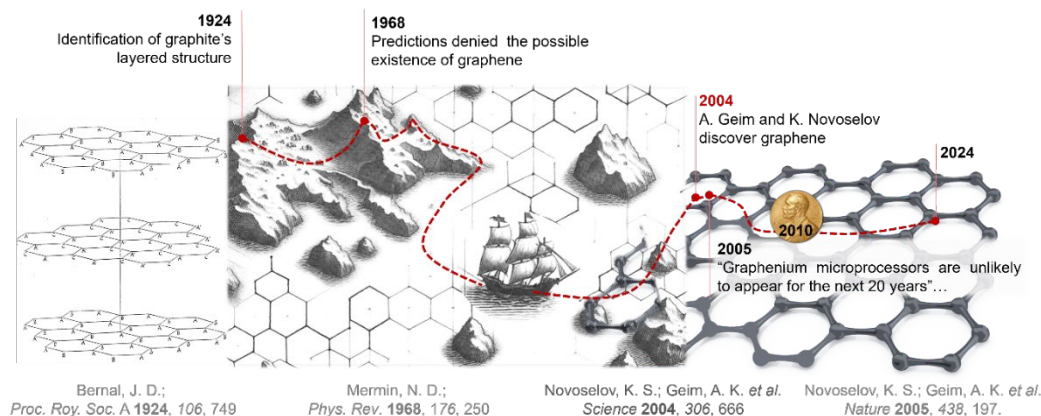


Figura 2. El viaje hacia el grafeno: desde tiempos antiguos hasta su descubrimiento. Hace un siglo, se estableció el primer hito al revelar la estructura en capas del conocido grafito. Después de la predicción sobre la imposible existencia del grafeno en 1968, finalmente se convirtió en una realidad con el descubrimiento seminal de Geim y Novoselov en 2004 (Figura tomada de ref. 5).

Capa a capa, redujeron el material, y el atractivo de lo desconocido los mantuvo avanzando. Finalmente, lograron lo “imposible”. Ante sus ojos, yacía una hoja de carbono (Figura 1). Fue un momento de pura euforia. Habían aislado y descubierto el grafeno, un material con propiedades extraordinarias: más fuerte que el acero, excepcionalmente flexible y capaz de conducir electricidad con una eficiencia sin precedentes.

Su aventura apenas comenzaba. Las implicaciones de su descubrimiento eran enormes y de gran alcance. El grafeno prometía revolucionar la electrónica, la medicina y la ciencia de materiales. Era una nueva frontera, esperando ser explorada.

Los procedimientos accesibles para obtener grafeno de alta calidad permitieron un rápido progreso en la investigación. Antes de 2012, el estudio de los parámetros del material ya había mostrado propiedades sobresalientes. Por ejemplo, la movilidad electrónica a temperatura ambiente es de $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo que excede el límite teórico de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. El módulo de Young, que describe la rigidez del material, es de 1 TPa, y la resistencia a la tracción es de 130 GPa. Esta resistencia extrema es particularmente sorprendente dado su bajo peso ($0,77 \text{ mg m}^{-2}$).

Además, presenta alta conductividad térmica, impermeabilidad completa a gases, transparencia y la capacidad de soportar densidades muy altas de corriente eléctrica (un millón de veces más alta que la del cobre). Esta combinación de propiedades convirtió al grafeno en un material prometedor para aplicaciones en tecnologías disruptivas. Sin embargo, estas propiedades, y por ende las aplicaciones potenciales, dependen de la calidad y el tamaño de los cristales, que están fuertemente influidos por el método de producción.

Hoy en día, existen varios métodos para la producción masiva de grafeno, lo que permite controlar el tamaño, la calidad y el coste para aplicaciones específicas. Estas metodologías pueden clasificarse en dos enfoques principales: de arriba hacia abajo (*top-down*) y de abajo hacia arriba (*bottom-up*). Los métodos de arriba hacia abajo, que consisten en la exfoliación del grafito, son métodos directos y ampliamente utilizados que pueden ser mecánicos, químicos o electroquímicos. Por el contrario, la aproximación de abajo hacia arriba implica la formación de grafeno a partir de materiales más pequeños a escala atómica o nanométrica. Estos métodos incluyen deposición química de vapor, crecimiento epitaxial, síntesis inducida por láser, ablación láser y síntesis mediante descarga eléctrica ("flash").

Aunque el grafeno es menos reactivo que los nanotubos o fullerenos, debido a la mayor curvatura mostrada por estos otros alótropos de carbono, la funcionalización química es una de las propiedades más explotadas del grafeno. La funcionalización de los bordes, especialmente los bordes en zigzag, ocurre con mayor facilidad que en la menos reactiva superficie π -conjugada. Sin embargo, la funcionalización de los planos basales en forma de panal es un método ampliamente extendido para la preparación química de derivados covalentes del grafeno y estructuras supramoleculares derivadas de interacciones π - π .

En principio, la química del grafeno podría considerarse similar a la del grafito.⁸ El tratamiento del grafito o grafeno con reactivos oxidantes, comúnmente ácidos, implica la oxigenación de las capas en los bordes, así como en los planos basales, proporcionando el material comúnmente conocido como óxido de grafeno (después de exfoliar en el caso del grafito). Este material es un sistema de carbono mixto sp^2 - sp^3 y, debido a su no conductividad e hidrofobicidad relativa, se ha aplicado ampliamente en medicina. Sin embargo, para aplicaciones adicionales, es necesario restaurar la red π -conjugada para recuperar la conductividad eléctrica.

La "reparación" de la red de carbono con hibridación sp^2 requiere la eliminación de los grupos funcionales que contienen oxígeno en las capas. Este proceso de reducción para restaurar la red en forma de panal se ha logrado mediante diferentes métodos químicos y no químicos, y la capa obtenida se conoce como óxido de grafeno reducido. Aunque el número de defectos remanentes es importante, este material se ha utilizado en compuestos, películas de disipación térmica y aditivos conductores.

La hidrogenación del grafeno para obtener grafano se describió como la primera funcionalización covalente, lo que dio lugar a un cambio drástico en la conductividad del material, convirtiéndolo en un aislante. Desde este hecho, la química covalente del grafeno experimentó un gran auge. La química de radicales se empleó en reacciones de adición de cadenas alquilo o sustituyentes arilo, ocurriendo principalmente en el plano basal, especialmente al usar sales de diazonio (Figura 3a).

Curiosamente, se ha observado que el grafeno puede experimentar química clásica de arenos, como las acilaciones de Friedel-Crafts, así como transformaciones más típicas de alquenos, tales como cicloadiciones 1,3-dipolares, ciclopropanaciones, cicloadiciones [2+2] con derivados de arinos y cicloadiciones de Diels-Alder [4+2], actuando como dienófilo, o incluso como dieno.⁹

La alta superficie π -extendida del grafeno ha permitido el desarrollo de estrategias de química supramolecular altamente efectivas, basadas en interacciones π - π con hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). De esta manera, utilizando triazinas, es posible compensar las interacciones de van der Waals entre las capas en el grafito, permitiendo su exfoliación y la estabilización de láminas individuales de grafeno.¹⁰

Además, otros PAHs, como derivados de pireno (Figura 3b), perileno o compuestos como porfirinas, resultaron ser buenos sustratos para establecer interacciones π - π con grafeno y excelentes plataformas para anclar otras entidades químicas.

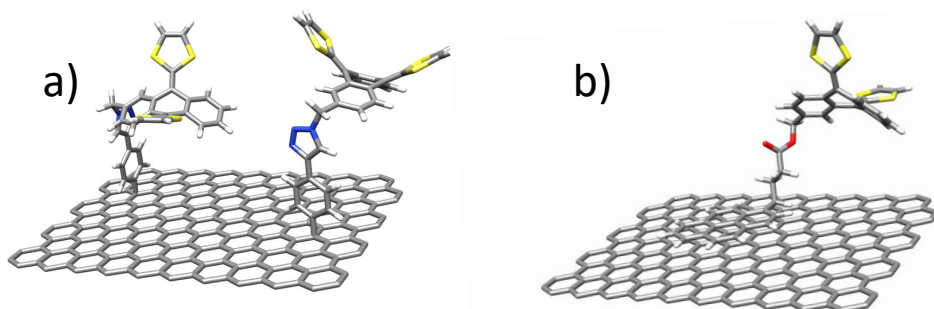


Figura 3. Ejemplos representativos de química del grafeno. (a) Funcionalización covalente con sales de diazonio de un derivado de exTTF. (b) Interacciones supramoleculares del exTTF funcionalizado con pireno y grafeno.

Otra técnica para fabricar grafeno con formas deseadas es la litografía. Este método asistido por máscara implica depositar un recubrimiento polimérico sensible a electrones sobre la superficie de una hoja de grafeno. Posteriormente, se puede usar un haz de electrones para "dibujar" patrones en el recubrimiento polimérico. Las regiones expuestas de grafeno pueden eliminarse mediante grabado iónico reactivo y, finalmente, se puede retirar el polímero restante.

Para resumir, las posibilidades de obtener grafeno son actualmente amplias y técnicamente diversas. Sin embargo, es importante destacar que la metodología de producción está directamente relacionada con la calidad del material y sus propiedades, lo que determina sus posibles aplicaciones.

Desde los primeros años del ascenso del grafeno como un material tangible y manipulable, sus descubridores rápidamente se dieron cuenta de sus potenciales aplicaciones. Sin embargo, advirtieron: “a pesar del optimismo reinante sobre la electrónica basada en grafeno, es poco probable que los microprocesadores de ‘grafeno’ aparezcan en los próximos 20 años”.

Actualmente, pasados los primeros 20 años, el grafeno se ha aplicado a una amplia gama de campos, incluyendo la electrónica, la fotónica y la optoelectrónica, celdas de combustible, almacenamiento de energía, inteligencia artificial, biomedicina e incluso el patrimonio cultural. Así, en una situación en la que el grafeno se produce actualmente a una escala de varios miles de toneladas por año, vale la pena preguntarse, ¿qué más se puede hacer?

3. ¿SE ESTÁN CUMPLIENDO LAS EXPECTATIVAS?

Hace 20 años, cuando se descubrió el grafeno, se le consideró como el material ideal para el próximo gran avance científico-tecnológico. Era más ligero que el papel, más fuerte que el acero y lo suficientemente conductor como para reemplazar al silicio.

Sin embargo, tras dos décadas, los más críticos consideran que, hoy en día, relativamente pocas de esas ambiciosas aplicaciones se han materializado. Es natural preguntarse ¿por qué?

Se pueden dar diferentes argumentos que, considerados en conjunto, puedan justificar algunas respuestas razonables.¹¹

i) Tiempo de investigación: La razón más simple es que el silicio se conoce desde hace aproximadamente 200 años, mientras que el grafeno tiene unos 20 años. Esto significa que la investigación fundamental (caracterización completa de sus propiedades y aplicaciones) del grafeno está muy por detrás del silicio.

ii) Procesos de producción: Cambiar los procesos de fabricación para utilizar grafeno implica modificar toda la maquinaria y rediseñar los productos, lo cual es extremadamente costoso. Los fabricantes no lo harán a menos que haya un beneficio financiero significativo e inmediato.

iii) Defectos en el grafeno: Muchas de las primeras promesas sobre el grafeno se basaban en el grafeno depositado y exfoliado que, a menudo, presenta pequeños defectos en su superficie. Este fenómeno, conocido como desorden en los bordes de escala (*scale edge disorder*), puede afectar el paso de electrones a través de los circuitos. Evitarlo requiere técnicas más costosas.

iv) Limitaciones como semiconductor: El grafeno es un semiconductor de banda de energía cero (*zero band-gap semiconductor*), lo que significa que el grafeno puro es demasiado conductor para ser utilizado como semiconductor o transistor, donde se necesita encender y apagar la corriente para generar señales binarias. Aunque se puede superar este problema dopando el grafeno con silicio o germanio, el grafeno puro no puede reemplazar simplemente al silicio.

Diferencias fundamentales: El grafeno no es silicio, aunque comparta algunas de sus propiedades.

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

¿Es el grafeno un regalo de los dioses? Veinte años después del descubrimiento del grafeno, se puede afirmar que este nuevo alótropo de carbono ha provocado una revolución científica, tecnológica y, también, social debido a las expectativas generadas por este primer material bidimensional.

La curiosidad científica condujo a algo difícil de imaginar que, eventualmente, allanó el camino hacia la nueva ciencia de los materiales bidimensionales o materiales 2D, basados

en carbono y, por extensión, a materiales bidimensionales que involucran otros elementos de la tabla periódica (calcogenuros de metales de transición, fósforo negro, nitruros de boro, antimoneno, etc.), metamateriales¹² y, más recientemente, los materiales cuánticos de Moiré. Así, *twistronics* es un término recientemente acuñado para referirse a aquellos materiales cuyas propiedades electrónicas resultan y dependen del ángulo existente entre dos o más capas de igual o diferente naturaleza.¹³

El objetivo de controlar el tamaño y la forma de las láminas de carbono resultantes de la aproximación de arriba hacia abajo (*top-down*) ha llevado a los químicos a usar el arsenal y el poder de la síntesis orgánica moderna para la obtención de hidrocarburos aromáticos policíclicos de tamaño nanométrico, los llamados nanografenos. Curiosamente, debido al confinamiento electrónico reducido en estos sistemas, estos nanografenos exhiben una variedad de sorprendentes propiedades optoelectrónicas que no se encuentran en el grafeno puro. Además, la introducción de defectos en estas estructuras de carbono proporciona otras sorprendentes propiedades quirópticas, lo que sienta un precedente para una variedad de aplicaciones, incluidas aquellas derivadas de la fluorescencia circularmente polarizada que exhiben algunos de estos nuevos materiales de carbono.

Cabe mencionar que, en contraste con las fascinantes propiedades mostradas por el giro de bicapas o multicapas de grafeno puro, dando lugar a la “twistronics”, las dimensiones y la naturaleza molecular de los nanografenos bicapa o multicapa impiden la existencia de propiedades similares. Sin embargo, en su lugar, se han encontrado una variedad de propiedades interesantes debido a las interacciones electrónicas existentes entre las capas a escala molecular. Es más, actualmente se está utilizando el potencial de la síntesis orgánica para diseñar y obtener una enorme variedad de los denominados nanografenos moleculares obtenidos de forma homogénea y controlada con interesantes propiedades quirópticas y fotofísicas.¹⁴

Finalmente, para responder a la pregunta planteada anteriormente, no cabe duda de que el grafeno puede considerarse un regalo de los dioses cuyos límites están aún lejos de ser alcanzados, no solo para aplicaciones prácticas, sino también a nivel científico, donde la fascinación por este material bidimensional de carbono está abriendo nuevas preguntas y desafíos para la amplia comunidad científica.

5. REFERENCIAS

1. Felipe K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”. *Science* **2004**, 306, 666-669.

2. N. D. Mermin, "Crystalline Order in Two Dimensions". *Phys. Rev.* **1968**, 176, 250–254.
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene". *Nature*, **2005**, 438, 197–200.
4. A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The Rise of Graphene". *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183–191.
5. P. Izquierdo-García, J. M. Fernández-García, N. Martín. "Twenty Years of Graphene: From Pristine to Chemically Engineered Nano-Sized Flakes" *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 32222–32234.
6. P. Jarillo-Herrero, "The discovery that stuck - 20 years of graphene". *Nature*, **2024**, 634, 789-790.
7. J. D. Bernal, "The structure of graphite". *Proc. R. Soc. London A*, **1924**, 106, 749–773.
8. L. Rodríguez-Pérez, M. A. Herranz, N. Martín, "The chemistry of pristine graphene" *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3721-3735.
9. G. Bottari, M. Á. Herranz, L. Wibmer, M. Volland, L. Rodríguez-Pérez, D. M. Guldi, A. Hirsch, N. Martín, F. D'Souza, T. Torres "Chemical functionalization and characterization of graphene-based materials" *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 4464-4500.
10. E. M. Pérez, N. Martín, " π - π interactions in carbon nanostructures". *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6425-6433
11. Fergus Halliday, *Reviews.org*. "The magic metal: Why hasn't graphene lived up to the hype?", Feb 26, 2024.
12. A. Castellanos-Gomez, "Why all the fuss about 2D semiconductors?". *Nat. Photonics*, **2016**, 10, 202-204.
13. Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero, "Unconventional Superconductivity in Magic-angle Graphene Superlattices". *Nature* **2018**, 556, 43-50.
14. N. Martín and C. Nuckols, eds. "Molecular Nanographenes: Synthesis, Properties and Applications". Wiley 2025.