

El grafè Graphene

Josep Castells Guardiola

Institut d'Estudis Catalans

Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona

Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Resum: L'any 2004, Andre K. Geim i Konstantin S. Novoselov, a la Universitat de Manchester, preparen i identifiquen el grafè a partir del grafit. Aquest treball té una rellevància especial i fa que l'any 2010 ambdós científics rebin el Premi Nobel de Física «pels seus innovadors experiments sobre el caràcter bidimensional del grafè». A banda de la importància del caràcter bidimensional de la seva estructura, el grafè obre nous camps de recerca i estudi tant de les seves propietats com de les aplicacions en l'àmbit de la química i els nous materials. Aquest treball, basat en el discurs inaugural del curs 2012-2013 pronunciat per l'autor a la Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona, presenta una visió introductòria dels aspectes clau del grafè, així com de les seves propietats i aplicacions.

Paraules clau: Grafè, matèria bidimensional, nanomaterials.

Abstract: In 2004, Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov of the University of Manchester identified and prepared graphene from graphite. This was an outstanding achievement and in 2010 both scientists were honoured with the Nobel Prize in Physics «for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material grapheme». Besides the importance of the two-dimensional nature of its structure, graphene opens many new fields of research and study in connection with its properties and innovative applications in the fields of chemistry and new materials. This paper, based on the inaugural speech for academic year 2012-2013 given by the author at the Royal Academy of Sciences and Arts of Barcelona, offers an introductory overview of graphene's key aspects, properties and applications.

Keywords: Graphene, two-dimensional material, nanomaterials.

Introducció

(Probable reacció inicial del lector prototípic de la REVISTA.)

Josep Castells, Josep Castells Guardiola... però no és el nom d'un catedràtic de química orgànica jubilat ja fa molts anys? Segur que en Castells deu tenir molts anys i... encara es considera amb autoritat per parlar d'un tema de rabiosa actualitat química?

(Comentari a aquesta reacció inicial.)

Aquesta probable reacció inicial (potser no sigui així, però jo confio que algú encara em recordi) crec que mereix un comentari: passo a fer-lo demanant perdó per avançat per la seva extensió.

Encara que no gaire coneguda pels mateixos barcelonins, i menys encara per la resta dels catalans, a Barcelona hi ha una important entitat científica anomenada Reial Acadèmia de

Ciències i Arts de Barcelona (per cert, l'any que ve, l'Acadèmia celebra els dos-cents cinquanta anys de la seva creació). Té la seu a la Rambla, on el seu rellotge, que dona l'hora oficial i que pertany a l'Acadèmia, és potser més conegut.

L'Acadèmia inaugura cada any el curs acadèmic amb un discurs d'un dels seus membres, escollit d'acord amb una ben establerta norma d'assignació, i a mitjan 2011 se'm va comunicar que el discurs inaugural del curs acadèmic 2012-2013 (programat per a l'octubre de 2012) em corresponia a mi fer-lo. La notícia em va impactar i afectar, per la responsabilitat que implica el protagonisme en l'acte inaugural, per la meua elevada edat (vuitanta-set a l'hora del discurs) i per la meua perllongada desvinculació del món químic, i científic en general.

Només hi havia una novetat científica que, en principi, em semblava adient per al discurs inaugural i que, per diverses circumstàncies, em motivava i fins i tot m'il·lusionava comunicar: es tractava del *grafè*.

A part de l'interès i la importància que jo considerava que tenia el tema en si, què hi havia de particular per a mi en el grafè? La preparació (amb identificació) del grafè a partir del

grafit l'havien fet Andre K. Geim i Konstantin S. Novoselov l'any 2004 [1], a la Universitat de Manchester... la universitat on (fa molts anys!) vaig fer un segon doctorat i de la qual mensualment, com a exalumne, rebo puntual informació.

(Em permeto un comentari marginal. No sé si les coses segueixen igual, però, en el temps de la meua estada a Manchester, l'equivalent anglès al nostre «doctor en ciències» era «Doctor of Philosophy». Aquest títol era sistemàticament abreujat «Ph. D.» per als doctorats de totes les universitats, excepte per als d'Oxford i Cambridge, que ho abreujaven «D. Phil.». Encara hi ha classes!)

D'altra banda, el grafè podia relacionar-se fàcilment amb els ful·lerens, als quals jo havia dedicat els meus últims cursos de doctorat.

La concessió del Premi Nobel de Física 2010 a Geim i Novoselov [2] m'havia confirmat la importància de la preparació amb identificació del grafè, però, amb tot, em preocupava que fos escassa la informació sobre el tema que jo em creia capaç de comunicar, ja que les importantíssimes propietats mecanico quàntiques del grafè, que inicialment eren les més estudiades, cauen fora (per desconeixement) de la meua capacitat comunicativa; afortunadament, i no sé exactament com, em vaig inscriure a *Graphene-Info.com*, i passats uns mesos el meu problema va ser més per excés d'informació que per defecte.

Crec que les línies anteriors ofereixen una raonable explicació del meu interès pel grafè, però, de fet, no són una justificació d'aquest article; en el fons, el que m'ha motivat a escriure'l és que crec (com molts d'altres!) que l'impacte del grafè sobre el conjunt del món químic implicat en les arrels de la societat actual pot ser tan gran que desitjo contribuir (tan modestament com sigui) a fer que els nostres químics el coneguin més i més i s'interessin més i més en el seu estudi i en les seves aplicacions.

Preparació (amb identificació) del grafè

L'element carboni, C, a part de presentar-se en diferents graus de riquesa en diversos minerals, també existeix a la naturalesa en *forma pura* i en dues variants al·lotròpiques: el *diamant* i el *grafit*.

(Sempre que, de forma oral o escrita, faig aquesta afirmació, o la llegeixo en algun article o llibre, em queda un rau-rau d'insatisfacció: en forma *realment pura*? Cent per cent pura? Sempre em pregunto: i a la superfície definidora de l'objecte, què hi ha? En algun moment he de retornar a aquest punt.)

La variant que ara ens interessa és el grafit (la mina dels llapis). La seva estructura, a l'igual de la del diamant, és coneguda des fa molts anys i és fàcilment descriptible:

a) En primer lloc, imaginem una extensíssima tela atòmica formada *exclusivament* per anells de sis carbonis, amb enllaços senzills i dobles que satisfan la tetravalència dels carbonis.

b) En segon lloc, imaginem centenars de milers d'aquestes teles, l'una sobre l'altra, unides per dèbils forces de Van der Waals (ara ja m'atreveixo a dir que mai he acabat de saber què són exactament aquestes forces) (vegeu la figura 1, on falten els dobles enllaços que saturen les tetravalències dels carbonis).

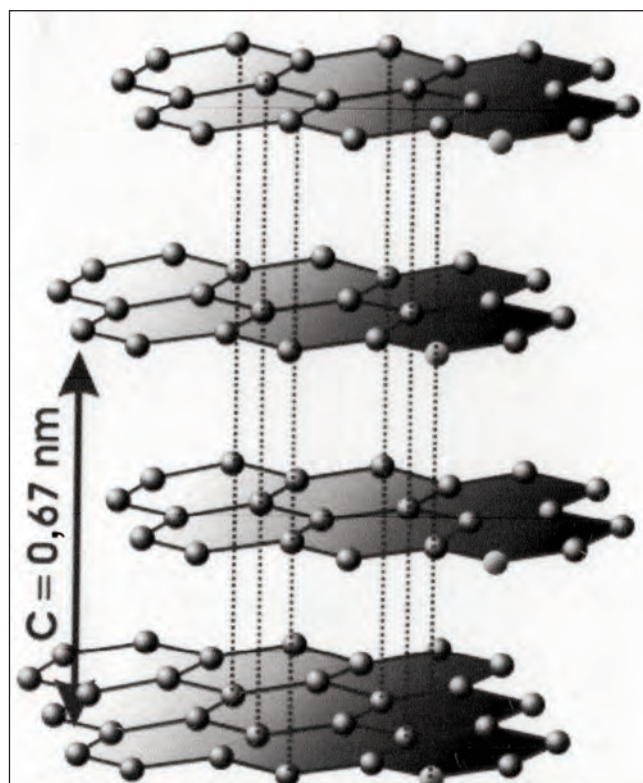


FIGURA 1. Distribució atòmica del carboni en el grafit.
FONT: Google Imatges, graphite.

Com és lògic, coneixent l'estructura del grafit, eren molts els investigadors que havien intentat obtenir una de les capes aïllada, sense aconseguir-ho... fins al 2004. D'acord amb la pertinent publicació [1], Andre K. Geim i Konstantin S. Novoselov ho havien aconseguit a la Universitat de Manchester i, a més, ho havien aconseguit emprant una tècnica rudimentària; la capa aïllada va ser batejada com a *grafè*.

A hores d'ara, la tècnica emprada ha estat més que repetidament explicada, comentada i posada *ad nauseam* com a exemple d'habilitat científica: els autors havien posat sobre uns centímetres de cinta adhesiva escames residuals d'escindir grafit per força bruta; havien cobert la cinta adhesiva amb uns altres centímetres de cinta adhesiva; havien separat els dos trossos; havien cobert un dels dos trossos de cinta (no sé quin) amb un altre tros de cinta, i havien anat repetint el procés unes trenta vegades, fins que el microscopi va indicar que havien arribat a un residu en el qual hi havia un «bocinet» consistent en una sola capa, és a dir, que s'havia *preparat i identificat el grafè*.

Subratllo el terme identificat, ja que és probable que en moltes ocasions molts hàgim «preparat» grafè, però sense identificar-lo: per exemple, quan escrivim amb llapis, és probable que a l'entorn de l'escrit hi hagi «bocins» de grafè (figura 2).

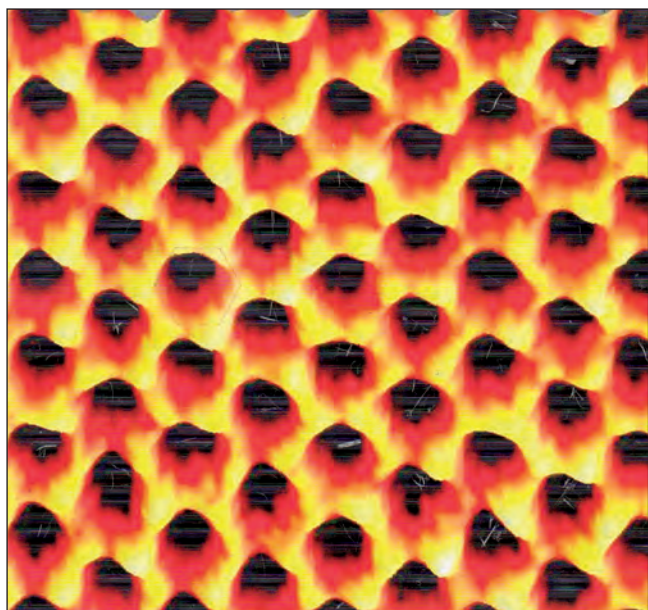


FIGURA 2. Fotografia del grafè.
FONT: <http://www.sciencedaily.com/images/2008/09/080910092613-large.jpg>.

Premis Nobel

Passats sis anys de continuada actualitat del grafè, l'any 2010 Andre K. Geim i Konstantin S. Novoselov van rebre el Premi Nobel de Física. La Reial Acadèmia Sueca de Ciències [2] va dir que havia decidit atorgar-los el Premi «for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene».

El text de la concessió del Premi especifica «the two-dimensional material». Un qualificatiu que mereix un comentari: per primera vegada a la història de la humanitat, gràcies al treball de Geim i Novoselov, hom disposava d'un objecte, d'una realitat material, bidimensional. En el nostre món, totes les altres coses són tridimensionals. El fet fa pensar.

El tema de la bidimensionalitat fa temps que ha estat estudiat teòricament: és un tema important per ell mateix, del qual jo tinc molt pocs coneixements. Teòricament es conclou que els cristalls 2D (o monocapes) perfectes no poden existir o, més exactament, que la naturalesa prohibeix el creixement, en forma aïllada, de cristalls 2D perfectes. Però es pot fer créixer una monocapa sobre un altre cristall (epitaxialment), és a dir, com una part inherent d'un sistema 3D.

Crec que, ordinàriament, les capes o làmines de grafè tenen «arrugues», i aquestes «arrugues» reflecteixen la tendència de la matèria a fugir de la bidimensionalitat perfecta.

El títol d'aquest apartat diu, en plural, «Premis Nobel»: òbviament, el plural es refereix al fet que els premiats van ser dos, però es podria referir exclusivament a Geim, que l'any 2010, en rebre el Nobel de Física, ja posseïa un altre Premi Nobel. L'any 2000, Geim [3] ja es va fer popular en el món científic en rebre l'Ig Nobel Prize, categoria Física, per haver fet levitar una granota (figura 3).

Per si algun lector ignora el que són els Ig Nobel Prizes, aclariré que són una paròdia americana burlesca dels Premis Nobel, i el nom ve de jugar amb la paraula anglesa *ignoble* ('de baix naixement, baixa posició, etc.'), separant *lg* de *noble* i trastocant *noble* en Nobel.

Continuant, i finalitzant, amb les singularitats d'Andre K. Geim, indicaré que en una ocasió va publicar un article amb el títol següent: «Detection of Earth rotation with a diamagneti-

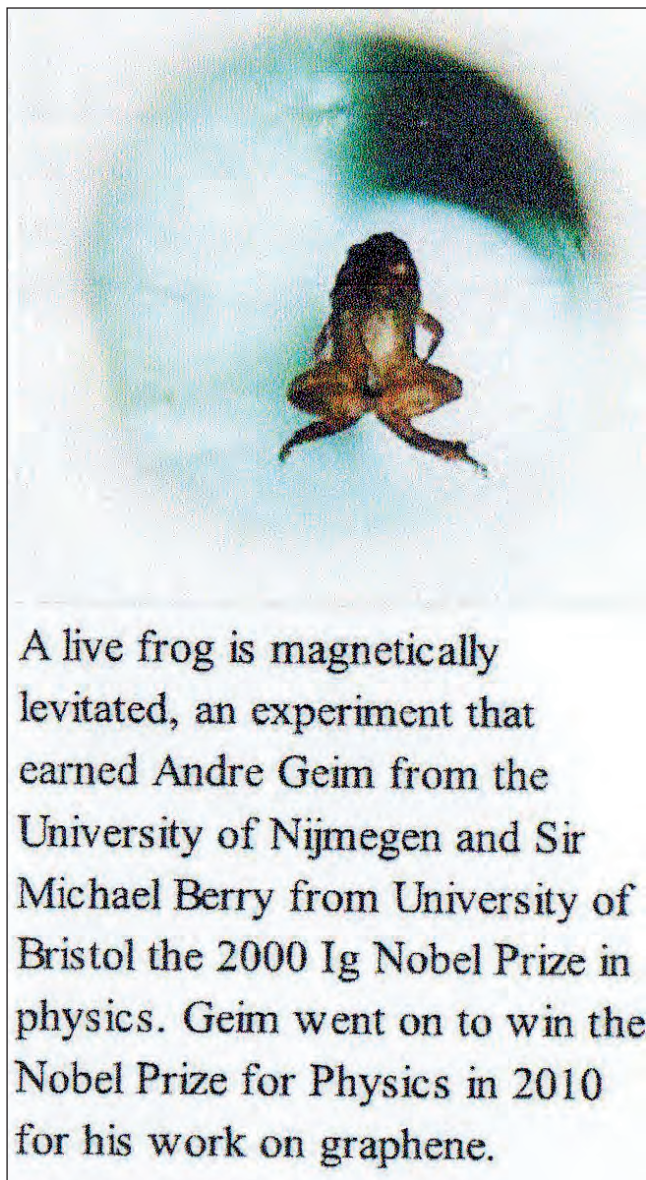


FIGURA 3. Levitació d'una granota.
 FONT: <http://www.aps.org/publications/apsnews/200910/physicshistory.cfm>.

cally levitating gyroscope»; en el treball figura com a coautor «H. A. M. S. ter Tisha», és a dir, «hàmbster Tisha», el seu hàmbster favorit: Tisha; Geim insistia en què el seu hàmbster havia contribuït «most directly» en l'experiment de levitació.

Grafè versus grafit

Quan parlem, per exemple, del gas clor, diem que la seva entitat microscòpica representativa és la molècula de clor, Cl_2 , formada per dos àtoms de clor. La correcció de l'expressió és

discutible, ja que, dins de la molècula de clor, els àtoms de clor ja no són electrònicament iguals que quan estaven aïllats. En formar-se la molècula, els àtoms de clor han deixat de ser àtoms aïllats per passar a ser àtoms en molècula de clor.

Aquesta llarga i potser pueril explicació la formulo per precisar el llenguatge referent a la relació del grafè amb el grafit. Els mateixos descobridors del grafè fan les precisions següents sobre què s'ha d'entendre per *crystal·l bidimensional (2D) de grafè* [4]:

Òbviament, una única capa atòmica és un *crystal·l 2D*, mentre que cent capes han de considerar-se un *film prim de material 3D*, de grafit. Però quantes capes es necessiten per considerar que l'estructura és 3D? En el cas del grafè, la situació, recentment, ha esdevingut raonablement clara. S'ha demostrat que l'estructura electrònica evoluciona ràpidament amb el nombre de capes i, en arribar a deu, s'aproxima al límit 3D del grafit.

En resum, considerem tres tipus de materials bidimensionals (2D) que poden anomenar-se *grafens*: els constituïts per una capa, els constituïts per dues capes i els constituïts per entre tres i nou capes. Totes les agrupacions de deu capes en endavant han de considerar-se variants del *grafit*.

Aquest canvi gradual de «personalitat» dels àtoms de carboni, primer en donar lloc al bidimensional grafè i després en anar superposant capes de grafè i passar a la tridimensionalitat del grafit, és un fenomen que em té bastant encuriós.

Mètodes d'obtenció del grafè

El grafè es pot obtenir a partir del grafit, on es troba, diríem, «prefabricat», o es pot obtenir per síntesi, mitjançant reaccions químiques a partir de substàncies que continguin carboni.

Els mètodes d'obtenció (o d'intents d'obtenció!) a partir del grafit es poden subdividir en mètodes *micromecànics* (potser millor *nanomecànics*) i mètodes *químics*, que empren dissolvents.

Representatiu dels mètodes nanomecànics és el dispositiu conegut «familiarment» per *nanollapis*; amb aquest dispositiu, Philip Kim i col·l. [5], abans del 2004, ja havien arribat a obtenir mostres de grafit (d'acord amb la terminologia justificada

en línies anteriors) d'entre deu i vint capes. Actualment, els nanollapis (figura 4) ja resolen un mètode nanomecànic d'obtenció de grafè ultrapur.

Entre els mètodes químics d'obtenció, es poden distingir els mètodes que empen dissolvents que no ataquen el carboni dels que utilitzen dissolvents i condicions que sí que l'ataquen. Un mètode freqüentment emprat és el que, en anglès, s'anomena *chemical vapor deposition* (CVD). S'adjunten unes referències seleccionades [6-10].

Recentment [11], un dels premis Nobel, Kostya S. Novoselov, amb diversos col·laboradors, ha publicat un extens *graphene roadmap* (un «full de ruta» del grafè) que considero de lectura obligada per a qui estigui interessat en les realitats del món del grafè. En aquest article es discuteixen els mètodes industrials actuals de preparació del grafè i les aplicacions esperades.

(Incidentalment, en veure aquest article i les recents publicacions de Geim, personalment he tingut la sensació que Geim ha deixat el lideratge del grafè a Novoselov per continuar ell amb els seus estudis de mecànica quàntica relativista.)

Com a curiositat, indicaré que, mentre escric aquest apartat, veig que a la contraportada del número del 21 de desembre

de 2012 de la revista *Science* s'anuncia: «The first company to provide high quality, large-area graphene films over 50 in.». 50 polzades! 125 cm!

Un últim comentari sobre el tema de l'obtenció de grafè: per primitiu i rudimentari que sigui el procediment d'obtenció, el grafè resultant sempre exhibeix una qualitat remarcablement alta. De fet, no s'ha aconseguit trobar ni un sol defecte atòmic en el grafè, sigui quin sigui el seu origen. Aquest ordre cristal·lí perfecte s'atribueix al fet que els enllaços interatòmics són molt forts, però altament flexibles.

Però, com s'explicarà més endavant, aquest últim comentari rigorosament només és vàlid per als *monocrystals* de grafè (no sé si empro la terminologia cristal·logràficament correcta), cristalls que en la seva totalitat procedeixen d'un sol centre inicial de cristal·lització que s'ha anat expandint.

Detalls de l'estructura atòmica del grafè

En el grafè, els àtoms de carboni estan units donant lloc a una xarxa de galliner de la modalitat clàssica, és a dir, hexagonal; entre els carbonis, hi ha els pertinents dobles enllaços per satisfer la seva tetravalència (figura 5).

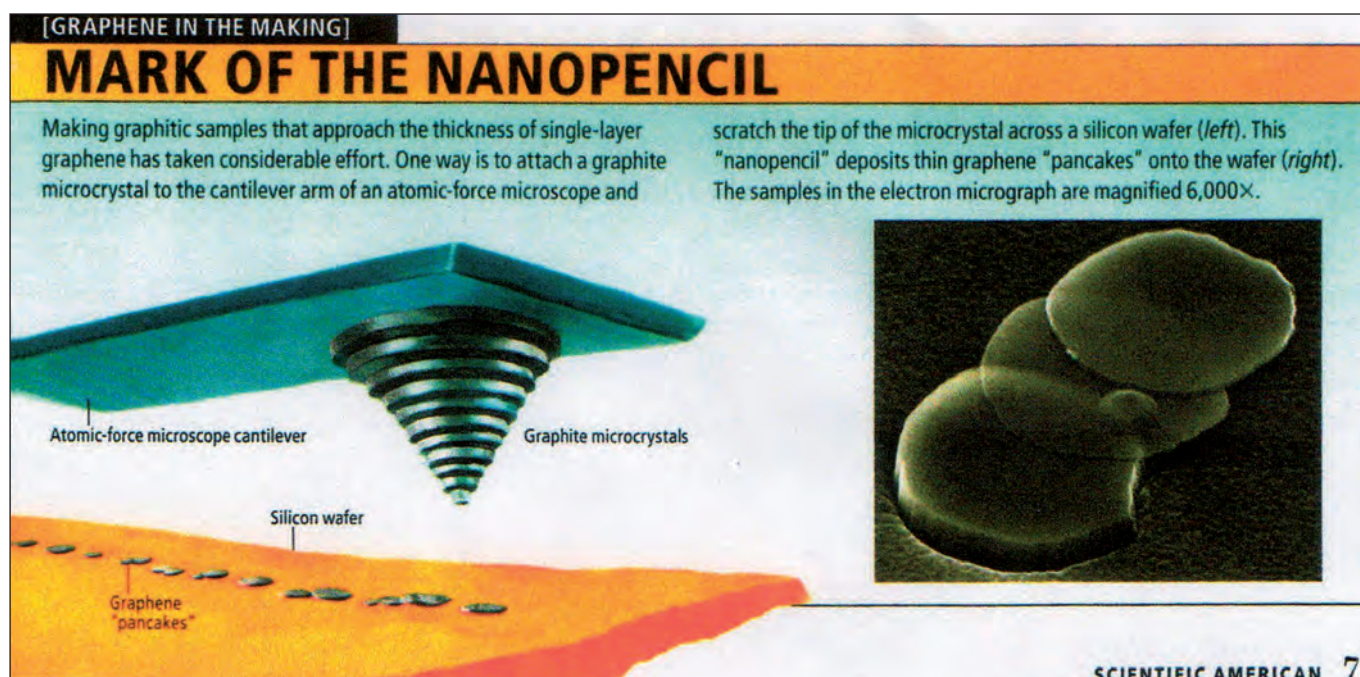


FIGURA 4. Nanollapis [5].

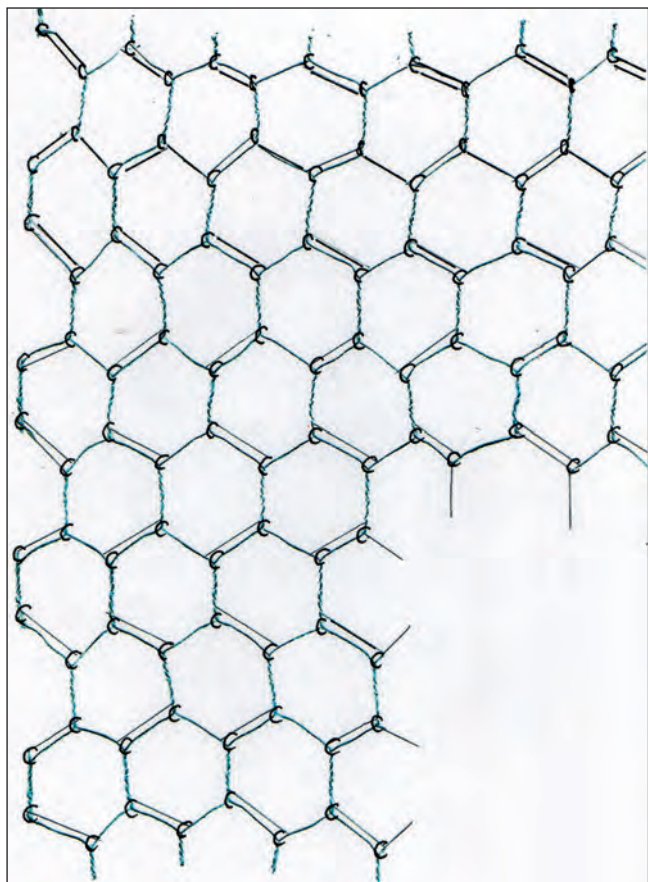


FIGURA 5. Xarxa hexagonal de galliner, amb carbonis i dobles enllaços.

Cristal·logràficament parlant, la xarxa hexagonal del grafè *no* és una xarxa primària; tal com s'observa a la figura 6, aquesta xarxa consisteix en dues subxarxes triangulars interpenetrades: els carbonis d'una subxarxa (per exemple, els punts verds) estan en el centre dels triangles definits per l'altra subxarxa (punts taronges). Aquest fet té importància en la interpretació teòrica de les propietats electròniques del grafè, que són exclusives i diferents de les de qualsevol altre sistema de matèria condensada.

Propietats físiques del grafè

Les propietats físiques del grafè són realment espectaculars. A continuació les reproduïxo com jo les vaig entendre escoltant un vídeo d'una conferència del mateix Andre K. Geim [12].

1. És el material més prim imaginable.
2. És el material amb una àrea superficial més gran (2.630 m² per gram).

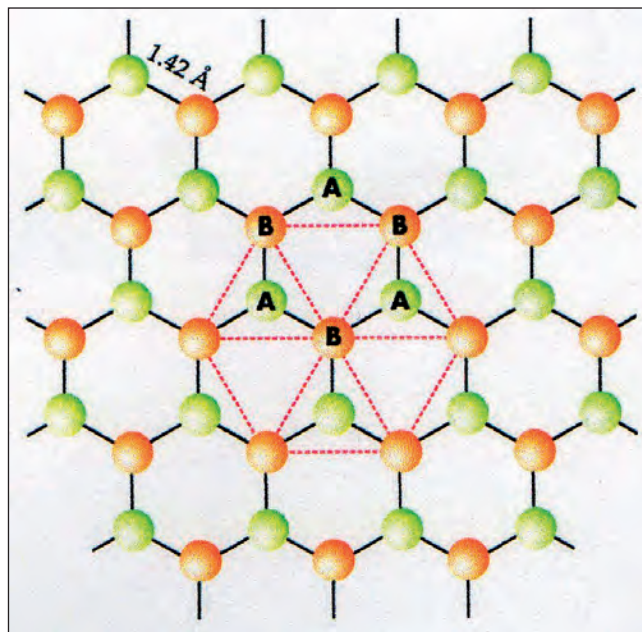


FIGURA 6. Naturalesa no primària de la xarxa hexagonal.

3. És el material més fort «mai mesurat» (per trencar-lo es necessita una força dues-centes vegades superior a la que es necessita per trencar l'acer).
4. És el material conegut més rígid o dur (més que el diamant).
5. És el material conegut que més es pot estirar i plegar (fins a un 20 % d'elasticitat).
6. Té el rècord de conductivitat tèrmica (superior a la del diamant).
7. Té la més alta densitat de corrent a temperatura ambient (un milió de vegades la del coure).
8. És completament impermeable (fins i tot els àtoms d'He no el poden travessar).
9. Té la mobilitat intrínseca més alta (cent vegades la del Si).
10. Conduïx l'electricitat en el límit «of no electrons».
11. És el portador de càrrega més lleuger (massa 0 en repòs).
12. Té el més llarg pas mitjà lliure a temperatura ambient (interval de l'ordre de la micra).

Cadascuna d'aquestes propietats mereix un comentari, que no faré per falta d'espai i de coneixements suficients, però no em resisteixo a dir alguna cosa sobre les propietats 1, 3 i 10.

Propietat 1: tres milions de fulles de grafè, l'una sobre l'altra, fan el gruix d'1 mm.

Propietat 3: en relació amb aquesta propietat, que té molta importància a efectes de possibles aplicacions pràctiques del

grafè, molt recentment han aparegut estudis [13], que a mi em semblen importants, que indiquen que els elevats valors de la fortaleza del grafè són vàlids només per als cristalls de grafè que procedeixen en la seva totalitat d'un sol centre de cristallització. Actualment, molts dels cristalls més extensos emprats en diversos estudis procedeixen de la unió de dos o més d'aquests monocristalls, unió que en el creixement del cristall s'ha realitzat per creació d'anells de set àtoms de carboni o, menys freqüentment, de cinc. Aquests anells de set o cinc àtoms de carboni són més febles que els de sis àtoms i, en conseqüència, la fortaleza de la mostra és inferior a la indicada.

Al Manchester National Graphene Institute (vegeu més endavant), aquest problema ja s'estudia emprant el Dimension Fast-Scan Atomic Force Microscope, que permet el registre simultani i quantitatiu de les propietats mecàniques de la mostra.

Propietat 10: en relació amb aquesta propietat, remeto el lector a les elementals explicacions que faig en el meu discurs d'inauguració del curs 2012-2013 de la Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona [14] i als importants treballs del mateix Geim sobre mecànica quàntica relativista (QED, de l'anglès *quantum electrodynamics*) [15]. En la figura que porta per títol «Quasi-particle zoo» surten els *fermions de Schrödinger*, les *partícules de Dirac ultrarelativístiques*, els *fermions sense massa de Dirac* i els *fermions quirals massius*.

Química del grafè*

El grafè, aparentment el sùmmum dels compostos aromàtics, anells de sis àtoms i només de sis àtoms i enllaços senzills i dobles saturant la tetravalència de cada carboni, no pot donar *reaccions aromàtiques*, és a dir, *reaccions amb reversió al tipus*. El grafè ha de trencar-se i deixar de ser grafè per donar *reaccions aromàtiques*! Per tant, en el grafè, les úniques reaccions possibles, sense ruptura de la xarxa, són reaccions d'addició.

En un article de 2009 dels mateixos premis Nobel amb diversos col·laboradors [16] s'explica que, encara que el grafè sigui conegut com un dels materials més inerts químicament, han trobat que reacciona amb hidrogen atòmic; el material resultant és el *grafà*, C_nH_n , que manté moltes de les propietats físiques del grafè, però no presenta les seves propietats conductores.

A uns 40-50 °C, el grafà perd hidrogen amb una relativa facilitat; això pot ser un inconvenient en aplicacions pràctiques.

En el grafà es manté la xarxa hexagonal carbonada del grafè, i els hidrògens es disposen alternativament a un cantó i l'altre de la xarxa (figura 7). En últim terme, el grafà és un hidrocarbure saturat bidimensional obert, en principi, a tota la immensa química dels hidrocarburs saturats: cal esperar que apareguin molts treballs cultivant aquest camp (vegeu més endavant).

Hi ha dos estudis teòrics interessants sobre el grafà. En el primer, de J. O. Sofo i col·l. [17], el grafà havia estat predit i discutit teòricament molt abans de la seva preparació experimental; en el segon, de Roald Hoffmann i col·l. [18], s'estudia el comportament, en condicions extremes de pressió, dels compostos orgànics de fórmula empírica C_nH_n , que són l'acetilè, C_2H_2 , el benzè, C_6H_6 , i el grafà, C_nH_n (suposo que en algun racó del text es justifica la no inclusió, dins dels compostos de fórmula C_nH_n , del ful·lerà $C_{60}H_{60}$ i altres ful·lerans).

Per reacció del grafè amb difluorur de xenó s'ha aconseguit saturar-lo amb àtoms de fluor i obtenir així el fluorografè (en terminologia més correcta, *perfluorografà*), de fórmula C_nF_n [19]. Hi ha una certa analogia entre aquest compost i el tefló, que és el politetrafluoroetilè, $-(CF_2-CF_2)_n-$, compost en el qual cada carboni està unit a dos àtoms de fluor.

Per cloure aquest apartat, vull comentar que la molècula del grafè és tan extensa que pot pensar-se en la possibilitat d'hidrogenacions (o altres reaccions) limitades a determinades

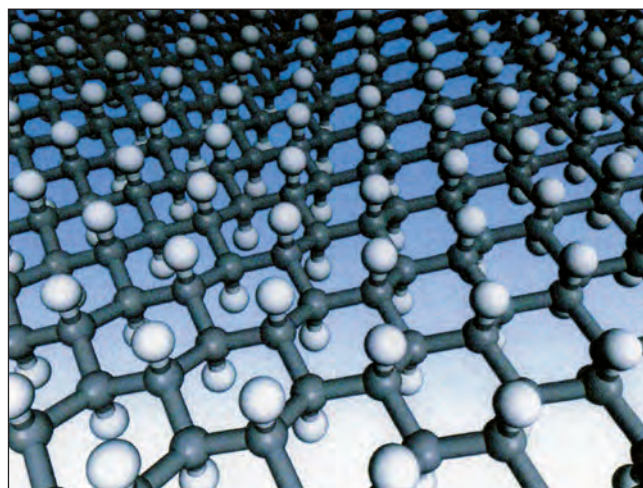


FIGURA 7. Estructura del grafà, en conformació cadira [17].

regions de la macromolècula i reaccions químiques subsegüents en aquestes regions.

Un treball de la Rice University, de novembre de 2011, de títol «Towards hybrid superlattices in graphene» [20], és pioner en aquesta direcció. Per la seva possible importància futura en la química del grafè, em permeto traduir literalment alguns paràgrafs d'un treball complementari explicatiu [21]:

El primer pas en el procés implica la creació d'una *plantilla litogràfica* per induir, en el procés d'hidrogenació subsegüent, els àtoms d'hidrogen a unir-se a regions específiques de la matriu hexagonal del grafè; les regions hidrogenades resultants constitueixen una superxarxa bidimensional, semiconductora, de grafà. Els àtoms d'hidrogen (necessaris per a la hidrogenació) es van generar mitjançant un filament calent, emprant un sistema desenvolupat per Robert Hauge, distingit membre de la Facultat.

El laboratori va mostrar la seva habilitat d'*escriure* fines illes de grafà en el grafè descarregant, sobre una petita escama de grafè, un text microscòpic i una imatge de la mascota clàssica de la Rice University, el mussol, d'unes tres vegades l'amplada d'un cabell humà; subsegüentment, el text i la imatge es van *spin-coated* amb un fluoròfor. El grafè, per ell mateix, *tapa* les molècules fluorescents, però el grafà, no, així que, literalment, el mussol va brillar quan es va observar la mostra amb una nova tècnica anomenada *fluorescence quenching microscopy* (FQM).

La tècnica FQM va permetre als investigadors veure les mostres amb una resolució molt petita, de l'ordre d'1 micra, que és el límit de la litografia convencional de què disposaven.

Subsegüentment, es va tractar la mostra amb sals de diazoni, que espontàniament van atacar les illes amb enllaços carboni-hidrogen i es crearen enllaços carboni-carboni.

El treball acaba dient:

Utilitzant aquesta tècnica, que permet el control espacial i la densitat de grups funcionals, pot realitzar-se —al llarg d'un únic full de grafè— una ruta de circuits elèctrics multifuncionals i sensors químics amb llocs de reconeixement específicament distribuïts. Això facilitarà el desenvolupament de dispositius basats en el grafè.

Dins d'aquest específic món de modificació selectiva de parts de la superfície d'un full de grafè, mereix ser esmentada la recent utilització (per crear «dibuixos» en el full de grafè) de DNA convenientment plegat, doblat i treballat de manera que tingui la forma desitjada (un neumàtic, per exemple) [22].

Compostos relacionats amb el grafè

Molt relacionats amb el grafè, cal esmentar els *grafins*, estructures també purament carbonades en les quals els anells benzènics alternen amb dobles i triples enllaços (figura 8).

Els nanotubs de carboni (freqüentment abreujats CNT), els fullerenes i el mateix grafit s'interpreten actualment com a procedents d'evolucions senzillament interpretables del mateix grafè, amb intervenció exclusiva de l'element carboni (figura 9).

Totes aquestes famílies de compostos mereixen un tractament monogràfic i, pel que a mi es refereix, en el passat, els fullerenes han estat objecte d'estudi detallat (figura 10).

Hi ha un detall sobre els fullerenes que no em resisteixo a comentar: la saturació de totes les valències de tots els àtoms de carboni amb enllaços carboni-carboni. Molt al començament d'aquest article he indicat que sempre que he explicat que el diamant i el grafit (i ara hi afegixo el grafè) representen formes pures de l'element carboni, m'ha quedat un rau-rau d'insatisfacció; interiorment, sempre em pregunto: i en què se saturen les valències lliures dels carbonis a la superfície del diamant i del grafit?, i les dels àtoms de carboni en el perímetre del grafè? No ho sé, però sí que sé que no en carboni.

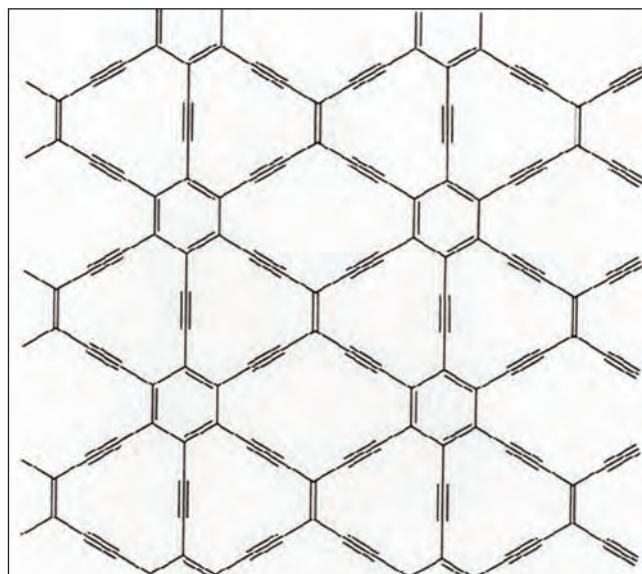


FIGURA 8. Exemple de grafí.

FONT: <http://physics.aps.org/articles/v5/24>.

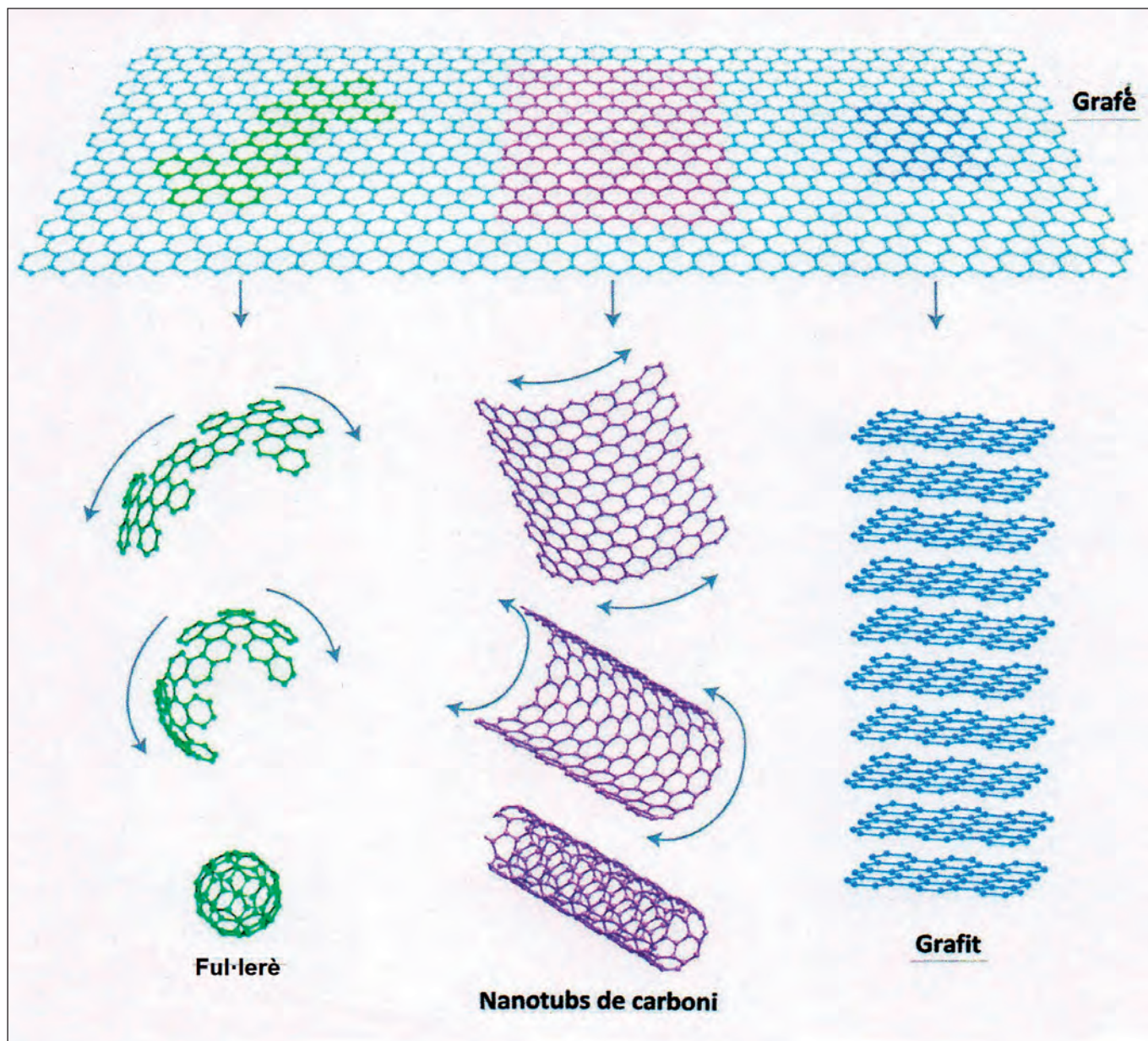


FIGURA 9. Ful·lerens, nanotubs de carboni i grafit com a derivats del grafè [4].

En resum, la forma indiscutiblement pura del carboni la representen els ful·lerens.

Un altre grup de compostos relacionats amb el grafè el formen els cristalls bidimensionals (2D), en general, i els dels elements del mateix grup del sistema periòdic, en particular; tots ells han estat preparats després de la preparació pionera del grafè. En particular, l'any 2011 ha estat descrit el silicè [23-25], l'anàleg al grafè, però amb àtoms de Si en lloc d'àtoms de C, i el 2013, el germanà (en anglès, *germanane*), amb

àtoms de Ge [26]. El nom *germanane* (en lloc de *germanene*) que li han posat al nou compost 2D deu ser degut al fet que la preparació del nou compost s'ha finalitzat saturant amb hidrogen les valències disponibles del germani.

La presentació cristal·lina 2D no és exclusiva dels elements; també hi ha compostos que s'han preparat en la modalitat 2D. Actualment hi ha empreses especialitzades en el subministrament, en la modalitat 2D, de compostos com el MoS₂, el WS₂ i el BN.

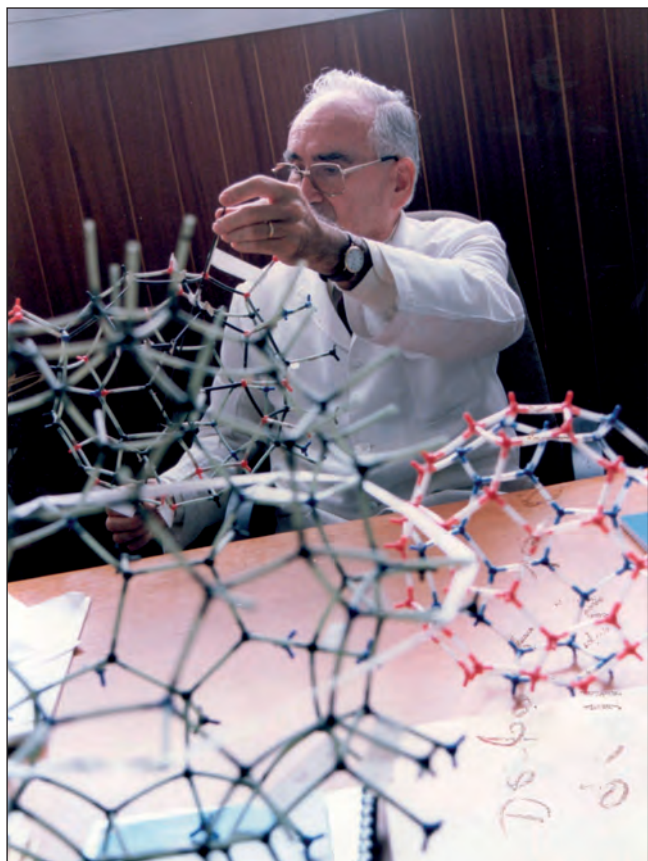


FIGURA 10. L'autor amb ful·lerens (1996).

Aplicacions del grafè

Des del moment del seu descobriment i el de les seves múltiples extraordinàries propietats, s'ha considerat que les futures possibles aplicacions del grafè havien de ser moltes i diverses. I així està resultant.

Sembla convenient distingir dos grans tipus de possibles aplicacions del grafè: a) aplicacions a camps amplis i extensos ja existents, però, com sempre passa, millorables, i b) aplicacions concretes, innovadores, molt puntuals.

a) Aplicacions a camps amplis

Crec que la recerca d'aplicacions feta fins a mitjan 2011 està ben resumida en un article publicat a la revista *Small* [27] que porta per títol «Graphene-based materials. Synthesis, characterisation, properties and applications»; l'article està firmat per nou investigadors xinesos i conté cinc-cents disset referències.

Com s'ha indicat en comentar els mètodes de preparació del grafè, recentment, un dels premis Nobel, Kostya S. Novoselov, amb diversos col·laboradors, ha publicat un interessant *graphene roadmap* [11]; en el treball, a més dels probables futurs mètodes de preparació, es comenten les probables «grans línies» d'aplicacions del grafè i els anys que tardaran a estar en el mercat. L'aplicació més pròxima és l'ús del grafè en pantalles tàctils, substituint l'òxid d'indi i estany, ITO, aplicació que s'espera que estigui en el mercat d'aquí a tres o cinc anys (de la publicació del treball!); altres aplicacions s'espera que estiguin disponibles el 2020, i d'altres, com l'ús com a substitutiu del silici en microelectrònica, caldrà esperar fins al 2023. La meua particular opinió és que aquesta última substitució és particularment desitjada, ja que, segons diuen els experts, l'actual microelectrònica del silici ja ha arribat al límit de la miniaturització.

Reprodueixo, en l'anglès original, les aplicacions estudiades en el treball: *graphene electronics; photonics; composite materials, paints and coating; energy generation and storage; graphene for sensors and metrology; bioapplications.*

En relació amb el tema *photonics*, no vull deixar d'esmentar la comunicació de l'Institut de Ciències Fotòniques [28] «Quantum dots and graphene can create highly sensitive photo-detectors». Fàcil conversió de la llum en electricitat? Serà utilitzable?

b) Aplicacions concretes

Possibles aplicacions concretes del grafè dins o fora dels amplis camps abans esmentats van sortint contínuament: unes semblen interessants, d'altres excessivament de detall, d'altres pura curiositat, d'altres potencialment introductores a fructífers nous i amplis camps, etc.

Per donar al lector una visió panoràmica de la variada gamma de possibles utilitzacions del grafè, repeteixo a continuació (en l'idioma original) els títols d'alguns titulars de la publicació *Graphene-Info.com* (any 2013):

- «Graphene used for photothermal antibacterial therapy».
- «UCLA enhances their laser-scribed graphene supercapacitor technology, ready for commercialization».
- «Samsung backs promising graphene-based micro antenna research».

- «Cabot Corp launched a graphene-based additive for high energy density lithium-ion batteries».
- «More details about Duke's graphene-based artificial muscle research».
- «Graphene used to create highly corrosive water».
- «New graphene-based speaker can outperform the best commercially available earphones».
- «Graphene aerogel, the world's lightest material ever made».
- «Successful test production of graphene paper».

Acabo aquest apartat recomanant la lectura d'un recent treball [29] en el qual es fa notar que per a la conversió de les innumbrables troballes d'espectaculars possibilitats del grafè en «realitats» pràctiques, adquiribles en botigues, s'ha de passar per la seva producció industrial, que implica la integració de nanomaterials a macrosistemes, i el món industrial encara està poc preparat per fer aquest pas. Però el farà, i el farà no solament en el camp del grafè, sinó en tots els camps industrials en general: el pas del món *micro-* al món *nano-* és inevitable. En el *Scientific American* del maig de 2013 hi ha un interessant article titulat «Rise of the nanomachines. Scientists are building the next generation of atomic-scale devices».

Pot el grafè canviar les bases de l'actual indústria mundial?

Ben aviat, després del seu descobriment el 2004, va quedar clar que, dins del món *nano-*, les propietats del grafè eren extraordinàries (vegeu l'apartat corresponent). A l'efecte de treure «profit» d'aquestes propietats, la pregunta cabdal és: se sabrà «passar» aquestes nanopropietats del grafè a les realitats del món *macro-*? Fer aquesta pregunta equival a preguntar-se: pot el grafè fer canviar les bases d'una gran part de la producció actual de la indústria internacional? Els anglesos creuen que sí i s'han posat com a objectiu liderar aquest canvi.

L'octubre de 2011, els ministres anglesos d'Hisenda i d'Universitats i Ciència van visitar la Universitat de Manchester, on s'havia descobert el grafè, i van anunciar que la investigació sobre el grafè rebria (de moment) un ajut d'uns 60 milions d'euros. Els ministres semblaven creure molt en el grafè; el d'Hisenda va dir aquestes paraules (he traduït quasi literal-

ment l'original anglès): «El món de demà està sent configurat aquí, a Manchester», «desitjo treure el grafè del laboratori i passar-lo a la fàbrica... i així aconseguir novament que la Gran Bretanya faci coses».

El febrer de 2012, *Graphene-Info.com* aportà nova informació relacionada: la Gran Bretanya està decidida a crear a Manchester un *graphene hub* que garanteixi que la investigació sobre el grafè acabarà conduint a un èxit comercial. Es crearà un Institut Nacional del Grafè (el Manchester NGI) obert als científics de tot el món, que es dedicarà a *la investigació del grafè i activitats de comercialització*. Serà utilitzat per «researchers and business».

Es confiava acabar el Manchester NGI, formant part de la Universitat de Manchester, a final del 2014, però ara ja se sap que s'acabarà el 2015; el seu pressupost és de més de 71 milions d'euros. A Cambridge també s'està construint un Cambridge Graphene Center.

Lamento confessar que la meua informació sobre aquest tipus de qüestions pel que fa a Europa i, en concret, a Espanya, i més en concret, a Catalunya, és pràcticament nul·la. Per un article de *La Vanguardia* [30] conec que la Comunitat Europea ha promès una inversió de 1.000 milions d'euros, en els pròxims deu anys, en projectes d'investigació i desenvolupament de noves aplicacions del grafè. Pot ser que el lector estigui més ben informat que jo.

Que jo sàpiga, al País Basc hi ha una empresa important anomenada Graphenea; aquí, a Catalunya, treballen amb el grafè l'Institut de Ciències Fotòniques, l'Institut Català de Nanotecnologia, l'Institut de Ciència dels Materials de Barcelona i l'Institut de Microelectrònica de Barcelona.

Epíleg

Pacient lector: acabo amb una versió ràpida de la definició del grafè, pensada per contestar tots els no químics que et formulin la pregunta: «Tu, que ets químic, em pots dir *en poques paraules* què és això del grafè que de tant en tant surt en els diaris?». A mi m'ha donat resultat:

Els llapis escriuen perquè la mina és grafit i el grafit està format per centenars de milers de capes (totes elles formades

exclusivament de l'element carboni, C). Amb la pressió exercida en escriure, uns quants centenars de milers de capes queden enganxades al paper. Doncs bé, una d'aquestes capes, *aïllada*, rep el nom de *grafè*.

Referències

- [1] a) NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. *Science*, núm. 306 (2004), p. 666. b) NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T. J.; KHOTKEVICH, V. V.; MOROZOV, S. V.; GEIM, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, núm. 102 (2005), p. 10451.
- [2] <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html> [Consulta: 23 abril 2013]
- [3] <<http://www.aps.org/publications/apsnews/200910/physicshistory.cfm>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [4] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. *Nature Materials*, núm. 6 (2007), p. 183.
- [5] GEIM, A. K.; KIM, P. *Scientific American*, núm. 298 (2008), p. 90-97.
- [6] <<http://www.nature.com/nnano/journal/v3/n9/abs/nnano.2008.215.html>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [7] <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja808001a>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [8] <<http://feeds.feedburner.com/graphene-info>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [9] <<http://www.graphene-info.com/new-way-make-graphene-graphite-oxide-using-new-reduction-strategy>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [10] <<http://www.nature.com/nnano/journal/v4/n1/abs/nnano.2008.365.html>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [11] NOVOSELOV, K. S.; FAL'KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. *Nature*, núm. 490 (2012), p. 192-200.
- [12] <http://www.youtube.com/watch?v=Pnq3gxvK4kY&list=PL1669678276BF15E9&feature=plpp_play_all> [Consulta: 23 abril 2013]
- [13] «Even graphene has weak spots» [en línia]. *Science Daily*. <<http://www.sciencedaily.com/releases/2013/03/130328142410.htm>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [14] CASTELLS GUARDIOLA, J. «El grafè». *Memòries de la Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona*, vol. 65, núm. 6 (2013).
- [15] <<http://www.sciencemag.org/content/324/5934/1530.abstract>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [16] <<http://www.sciencemag.org/content/323/5914/610.abstract>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [17] SOFO, J. O.; CHAUDHARI, A. S.; BARBER, G. D. *Phys. Rev. B*, núm. 75 (2007), p. 153401.
- [18] <<http://www.pnas.org/content/108/17/6833.full>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [19] <<http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorographene>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [20] <<http://www.nature.com/ncomms/journal/v2/n11/full/ncomms1577.html>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [21] <<http://news.rice.edu/2011/11/30/graphene-lights-up-with-new-possibilities/>> [Consulta: 23 abril 2013].
- [22] <<http://web.mit.edu/newsoffice/2013/patterning-graphene-with-dna-0409.html>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [23] <<http://www.americanscientist.org/science/pub/silicene-it-could-be-the-new-graphene>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [24] <<http://en.wikipedia.org/wiki/Silicene>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [25] <<http://www.graphene-info.com/silicene-2d-single-atom-sheet-silicon-could-rival-graphene>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [26] Comunicació de *Graphene-Info.com* rebuda el 12 d'abril de 2013.
- [27] HUANG, X.; YIN, Z.; WU, S.; QI, X.; HE, Q.; ZHANG, Q.; YAN, Q.; BOEY, F.; ZHANG, H. *Small*, núm. 7 (2011), p. 1876-1902.
- [28] <<http://phys.org/news/2012-05-group-highly-sensitive-photodetector-graphene.html>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [29] <<http://www.printedelectronicworld.com/articles/Integration-challenges-for-graphene-and-carbon-nanotubes-00005227.asp>> [Consulta: 23 abril 2013]
- [30] BERTRAN, E. *La Vanguardia. Suplement d'Economia* (10 març 2013), p. 8-9.



J. Castells

Josep Castells Guardiola és doctor en ciències, secció de químiques (Universitat de Madrid, 1950) i doctor en filosofia per la Universitat de Manchester (1956). Ha estat professor d'investigació al CSIC i catedràtic de química orgànica a la Universitat Autònoma de Barcelona (1969-1975) i a la Universitat de Barcelona (1975-1990). Fou capdavanter a l'Estat espanyol i a Xile en l'ús de les tècniques espectroscòpiques en química orgànica i també en l'ús de polímers funcionalitzats en el treball químic orgànic. Acadèmic numerari de la Reial Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona, acadèmic corresponent de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, membre numerari de la Secció de Ciències i Tecnologia de l'Institut d'Estudis Catalans, ha estat guardonat amb la Medalla Narcís Monturiol (1986), el Premi Solvay (1996) i la Medalla d'Or al mèrit científic (1996).