

EL GRAFENO. Parte II: PROCESOS Y VIABILIDAD DE SU PRODUCCIÓN

Carlos A. Mayora-Curzio, Lázaro V. Cremades-Oliver y
Joan A. Cusidó-Fàbregas

Universitat Politècnica de Catalunya

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/7386>

1. INTRODUCCIÓN

El grafeno es un nuevo material con propiedades físicas y químicas excepcionales, las cuales prometen un gran impacto en diversas áreas tecnológicas. Mientras se estudian sus posibles aplicaciones, tanto el sector de la investigación como el de la industria han mostrado especial interés por el grafeno.

En la primera parte de este trabajo se presentaron las propiedades y las aplicaciones del grafeno. En esta segunda parte, se verán diversas tecnologías para su producción, con el fin de determinar la viabilidad de una planta, desde los puntos de vista técnico y económico.

2. PROCESOS DE PRODUCCION

Los procesos de producción de grafeno presentados a continuación son aquellos de mayor interés a nivel industrial. A grandes rasgos, se pueden clasificar en dos grupos: los métodos *top-down* (aquellos que extraen de un precursor lo necesario para producir grafeno) y los métodos *bottom-up* (aquellos que fabrican el grafeno a partir de átomos de carbono). Entre los primeros se encuentran el de exfoliación mecánica o química y el proceso de reducción de óxido de grafeno, mientras que entre los segundos están el de deposición química de vapor y el de crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio. Vamos a comentar brevemente cada uno de ellos.

2.1. EXFOLIACIÓN MECÁNICA

Es el proceso mediante el cual se aplica fuerza mecánica para separar las láminas de grafeno a partir de grafito. Generalmente esto se lleva a cabo mediante adhesión, como demostraron Geim y Novoselov en 2004 utilizando cinta adhesiva, o por fricción entre una fuente de grafito y otra superficie (para provocar el deslizamiento de una lámina de grafeno) [1,2,3]. La segunda operación del proceso consiste en la deposición del grafeno sobre un sustrato —normalmente una oblea de SiO₂/Si, para aislarlo eléctricamente y facilitar su manipulación. Como fuente de grafito es muy común el uso de grafito pirrolítico de alto ordenamiento (*highly ordered pyrolytic graphite*, o HOPG, en inglés), por su alta pureza (niveles de impurezas del orden de 10 ppm) y su estructura marcadamente laminar [3].

Es actualmente el método de fabricación de grafeno más popular, ya que se trata de un proceso relativamente sencillo y versátil, que además permite obtener la mejor calidad (en

cuanto a pureza, menor número de defectos en la estructura, menor número de láminas de grafeno de las hojuelas producidas, entre otros) hasta la fecha, en comparación con otros procesos [4,5]. Entre sus inconvenientes, es relevante añadir que el tamaño del producto depende de la fuente de grafeno, y que las dimensiones y número de láminas de grafeno de cada hojuela son variables. Además, la exfoliación mecánica puede afectar la pureza y estructura de la lámina producida: al introducir impurezas por causa de los agentes exfoliantes, o induciendo tensiones, defectos, arrugas u ondulaciones. Tampoco es considerado un método escalable a nivel industrial [5], por lo que se investigan, como se verá en los siguientes apartados, otras posibilidades.

2.2. EXFOLIACIÓN QUÍMICA

Las láminas de grafeno que se apilan para formar grafito pueden ser separadas de forma química. Para conseguirlo, se deben superar las *fuerzas de van der Waals* que hacen que dichas láminas se mantengan unidas. Por tanto, se requiere un cierto aporte energético (algunos estudios sugieren un valor aproximado de 2 eV/nm² [6]) y un método para aislar el material producido. El proceso de exfoliación química lleva esto a cabo gracias a la aplicación de la energía del sonido (un baño de ultrasonidos, por ejemplo) para exfoliar las hojuelas de grafeno, y a un disolvente polar (como por ejemplo, agua, etanol, dimetilformamida o N-metil-2-pirrolidona [6,7]), respectivamente. Junto con el disolvente, también se suelen utilizar surfactantes, como por ejemplo el sulfato de dodecibenceno, para impedir que se reapien las hojuelas [8]. Durante tiempos prolongados de aplicación de ultrasonidos el disolvente puede calentarse, conduciendo a reacciones químicas indeseables. Para evitar esto, se utilizan sistemas de circulación o de refrigeración [4].

La exfoliación química es un proceso ideal para la producción de grandes cantidades de hojuelas de grafeno, con una mejor calidad estructural respecto al producido a partir de óxido de grafeno. Aplicado como solución puede utilizarse para recubrimientos conductivos, aunque las hojuelas se encontrarían débilmente adheridas unas a otras por medio de fuerzas de van der Waals.

2.3. REDUCCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO

Los métodos modernos de reducción de óxido de grafeno parten de grafito oxidado, y se basan, en su gran mayoría, en el conocido como *método Hummers* (reportado por Hummers y Offeman en 1958 [9]). Mediante éste se oxida grafito a partir de una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio, y permanganato de potasio.

Para exfoliar químicamente el óxido de grafito, y así conseguir óxido de grafeno, se transmite energía sonora mediante ultrasonidos al precursor, disperso en agua o en un disolvente orgánico. Cabe añadir que los grupos funcionales que se adhieren durante la oxidación hacen que las láminas de óxido de grafeno sean altamente hidrófilas (esto facilita su dispersión

en el medio). Una vez se ha llevado a cabo la exfoliación, una centrifugación posterior permitiría separar las láminas producidas de los residuos (principalmente, el óxido de grafito no exfoliado). La reducción final del óxido de grafeno se puede realizar gracias a agentes reductores, a un tratamiento térmico, o a reducción electroquímica [6].

La reducción de óxido de grafeno es un método ideal para aplicaciones que no requieran una alta calidad de la estructura cristalina, como materiales compuestos que contengan grafeno, y otras aplicaciones mecánicas. El hecho de partir de óxido de grafeno implica numerosos defectos en el producto final. Sin embargo, una ventaja de estos defectos puede ser la funcionalización química del óxido de grafeno reducido, hecho que abriría las puertas a aplicaciones biológicas [5].

2.4. DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR

La *deposición química de vapor* (o CVD, por sus siglas en inglés) es uno de los métodos de fabricación de grafeno más populares en la actualidad. Se trata de un proceso escalable que utiliza una tecnología madura a nivel industrial. El grafeno fabricado mediante CVD, y en particular depositado sobre un sustrato metálico, permite un producto de superficie continua y de alta calidad (aplicaciones electrónicas y fotónicas; sensores; aplicaciones biomédicas).

El principio de este proceso de producción es el siguiente [4,10,11]: un precursor que actúa como fuente de átomos de carbono debe depositarse sobre la superficie de un sustrato catalítico, el cual debe encontrarse a una temperatura elevada. Se utilizan como sustratos los metales de transición, ya que al cambiar de estado de oxidación fácilmente, proveen distintas rutas de baja energía para que se produzca la reacción. Una vez se ha descompuesto el precursor por medio del calor, el carbono es absorbido por el metal. Los parámetros que influyen en mayor medida sobre la deposición química de vapor son el tipo precursor, el ritmo de enfriamiento, la concentración de carbono y el tiempo de exposición del sustrato a éste. El flujo volumétrico del gas utilizado y la geometría del reactor utilizado también juegan un papel importante.

Las primeras investigaciones sobre la deposición química de vapor aplicada al grafeno sugerían el uso de sustratos de níquel, pero se observó que ofrecía poco control sobre la homogeneidad del grafeno en la superficie del metal [5]. El cobre, en cambio, facilita la formación de láminas de grafeno de una sola capa sobre grandes superficies [11]. Antes de proceder con la deposición química, se suele tratar el sustrato con un recocido y un flujo de hidrógeno. El control de la temperatura, del tiempo de exposición, del flujo y concentración de hidrógeno dependen del sustrato utilizado. Esta etapa permite reducir la capa oxidada que se haya podido formar sobre el metal (los óxidos disminuyen la actividad catalítica). El hidrógeno ayuda a eliminar impurezas [11].

Cabe añadir que la transferencia del grafeno a otros sustratos es uno de los problemas fundamentales del empleo del CVD como método de síntesis y representa actualmente un reto para la industria.

2.5. CRECIMIENTO EPITAXIAL SOBRE CARBURO DE SILICIO

El crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio (SiC) es un proceso atractivo para producir grafeno de alta calidad.

Consiste en colocar una pequeña lámina de SiC (unos 10 x 10 mm²) en una caja que tiene un pequeño orificio. La caja se sella al vacío o se llena de argón y se calienta a unos 1500 °C. De esa manera se sublima el silicio de la superficie y los átomos de carbono que quedan se enlazan, produciéndose pues la nucleación y el posterior crecimiento del grafeno [12].

Este proceso no requiere del uso de metales ni hidrocarburos, por lo que se trata de un proceso muy limpio. El grafeno fabricado a través de este método da lugar a aplicaciones de tipo electrónico (en particular, transistores de alta frecuencia), por las propiedades que exhibe: alta movilidad de los portadores de carga y superficie considerable. Sin embargo, presenta dos grandes inconvenientes: la elevada temperatura necesaria y el alto coste del precursor (las obleas de SiC).

3. COMPARACIÓN DE LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN

Vamos a comparar los distintos procesos de fabricación de grafeno antes comentados, según diversos criterios que hacen referencia a la calidad del producto final, el método empleado, y la información de mercado. Estos criterios son los siguientes:

- **Dimensión:** se refiere al tamaño medio de las muestras de grafeno (la dimensión más grande). Algunas aplicaciones requieren superficies de grafeno de mayor tamaño, mientras que otras pueden utilizar hojuelas de superficie reducida.
- **Tamaño de grano:** el tamaño de los granos cristalinos es una forma de medir la cristalinidad de la estructura. Un mayor tamaño de grano implica una mayor conductividad eléctrica (pues los bordes de grano impiden el movimiento de los electrones), pero un menor tamaño de grano aumenta la resistencia mecánica del material (los bordes de grano impiden el movimiento de las dislocaciones).
- **Número de capas:** es una medida de la homogeneidad del material fabricado. El producto puede presentar una única capa de grafeno o varias. Si bien hay aplicaciones en las que no es necesaria la utilización de grafeno monocapa, una alta variabilidad de este número implica variabilidad de las propiedades (lo que es indeseable).
- **Movilidad electrónica:** se trata de una de las características más relevantes, puesto que muchas de las aplicaciones del grafeno se encuentran en ámbitos relacionados con la electrónica. En principio, se considerará mejor un producto final con mayor movilidad electrónica; no obstante, se tendrá en cuenta que no todas las aplicaciones requieren de esta propiedad (como, por ejemplo, aplicaciones mecánicas). Se compara la movilidad electrónica a temperatura ambiente.
- **Precursor:** se valorará también el precursor utilizado en cada proceso de producción.
- **Temperatura de proceso:** algunos de los procesos comparados necesitan altas temperaturas en algunas de sus fases.
- **Escalabilidad:** en base al estado actual de la tecnología, se han valorado los distintos métodos de fabricación según su posible escalabilidad (es decir, poderse replicar a una escala industrial).

- **Transferencia:** se indica si el proceso requiere de una fase de transferencia del grafeno producido a un sustrato determinado; se recuerda que para algunas aplicaciones es necesario, por ejemplo, un sustrato aislante. Es relevante comparar los diferentes métodos según este criterio ya que la fase de transferencia puede inducir defectos en el producto.
- **Aplicaciones:** se listan para cada proceso los distintos grupos de aplicaciones que potencialmente podría cubrir.
- **Mercado abarcable:** para cada proceso de producción, se suman las cuotas de mercado actuales de los campos de aplicaciones que cubra.

Cada criterio se ha puntuado, a partir de la información de la Tabla 1, con valores enteros entre 1 y 4, de forma que 1 es el peor valor posible y 4 el mejor. Por otra parte, también se incluyen en la Tabla 1 las puntuaciones individuales de cada uno de los criterios, para cada método de fabricación, así como las distintas ponderaciones que se han dado a los criterios de comparación, dando prioridad a la calidad mostrada por el grafeno producido por cada alternativa, a la escalabilidad del método de fabricación, y a la información de mercado.

Los resultados obtenidos se pueden ver de forma gráfica en la Fig. 1. El proceso de fabricación que resultaría más in-

teresa para una producción a escala industrial es la deposición química de vapor sobre un sustrato de cobre. Como justificación, en primer lugar, se han descartado los procesos no escalables. Por ejemplo, la exfoliación mecánica, a pesar de que permite obtener el grafeno de mejor calidad, sólo resulta económicamente conveniente a escalas de producción reducidas. Por este motivo es el método de fabricación ideal para el sector de la investigación. Éste último, si bien es el sector más importante de la demanda actual de grafeno, podría verse reducido medida que avanzan los estudios teóricos. Respecto al crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio, no sólo se ha descartado por su poca escalabilidad actual, sino también por ofrecer un producto de peor calidad que, por ejemplo, la deposición química de vapor. Por otra parte, estimamos que la cuota de mercado para la cual está mejor posicionado es menor que la de los demás procesos. Esta decisión también es justificable si se analiza el coste del precursor, el cual es muy elevado. Los costes de producción por crecimiento epitaxial sobre SiC son mayores que los de la deposición química de vapor, y se prevé que esta diferencia aumente en el futuro. En segundo lugar, la exfoliación química y la reducción de óxido de grafeno utilizan tecnologías que ya existen en la industria, y son por ello procesos escalables. Sin embargo, la calidad del producto no les permite acceder a aplicaciones electrónicas o

	Producto final				Proceso				Información de mercado	
	Dimensión (mm)	Tamaño de grano (µm)	Número de capas	Movilidad electrónica (cm ² V ⁻¹ .s ⁻¹)	Precursor	Temperatura de proceso (°C)	Escalabilidad	Transferencia	Aplicaciones	Mercado abarcable (%)
<i>Peso del criterio (%)</i>	10	10	15	10	5	5	15	5	15	10
Exfoliación mecánica	> 1	> 1000	1 – 10	> 2·10 ⁵	Grafito (HOPG)	-	No	Sí	Investigación	55
<i>Puntuación</i>	2	4	1	4	2	4	1	1	1	4
Exfoliación química	Micras (infinita como lámina de hojuelas solapadas)	≤ 0,1	1 – 2	100 (para lámina de hojuelas solapadas)	Grafito	-	Sí	Sí	Materiales compuestos, recubrimientos, almacenamiento de energía, biomedicina	21
<i>Puntuación</i>	1	1	4	2	2	4	3	1	3	2
Reducción de óxido de grafeno	Micras (infinita como lámina de hojuelas solapadas)	~ 100	1 – 2	1 (para lámina de hojuelas solapadas)	Óxido de grafito	100 (reducción química)	Sí	Sí	Materiales compuestos, recubrimientos, almacenamiento de energía, biomedicina.	21
<i>Puntuación</i>	1	2	4	1	2	3	3	1	3	2
Deposición química de vapor	~ 1000	1000	1	10000	CH ₄	1000	Sí	Sí	Electrónica, fotónica, generación de energía, sensores, biomedicina	24
<i>Puntuación</i>	4	3	4	3	3	2	3	1	3	2
Crecimiento epitaxial sobre SiC	100	50	1 – 4	10000	SiC	1500	Aún no	No	Electrónica, fotónica	13
<i>Puntuación</i>	3	2	2	3	2	1	2	4	2	1

Tabla 1: Comparación de los diferentes procesos de producción de grafeno según distintos criterios [2,3,13,14,15,16]. Se indica también el peso de cada criterio y las puntuaciones individuales asignadas, entre 1 y 4 (antes de aplicar los coeficientes de ponderación)

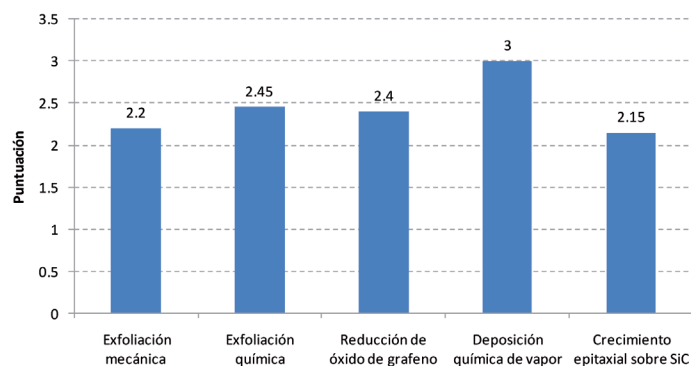


Fig. 1: Puntuaciones totales obtenidas por los distintos procesos de producción que se han comparado

fotónicas (uno de los factores que afecta su calidad es el número de impurezas en el producto final debidas a las reacciones químicas necesarias en el proceso), que son los mercados de mayor importancia, en relación a las distintas aplicaciones del grafeno. Además, ambos presentan como inconveniente el posible uso de disolventes orgánicos contaminantes y tóxicos (aunque esto no lo hemos tenido en cuenta en la tabla de valoración). Estos dos procesos son muy utilizados para la elaboración de materiales compuestos; no obstante, como refuerzo mecánico, el grafeno compite directamente con la tecnología de la fibra de carbono, actualmente muy desarrollada.

La deposición química de vapor también utiliza tecnología ya disponible en la industria. Se debe añadir que entre los inconvenientes de este proceso se encuentran la alta temperatura necesaria en el proceso (alrededor de 1000°C), el alto coste del cobre utilizado como sustrato, o la necesidad de una etapa de transferencia a otros sustratos si se requiere. Además, al producirse superficies de grafeno y no hojuelas, el producto no será adecuado para su uso en materiales compuestos y recubrimientos.

4. VIABILIDAD DE LA PRODUCCIÓN

Se estima que la producción mundial de grafeno en 2010 fue de 28 toneladas, y se prevé que crecerá hasta 573 toneladas en 2017 [17]. Hemos realizado un estudio [18] para conocer la viabilidad de poner en marcha una empresa que trabajara con una planta para la producción anual de unos 375 m² de grafeno (unos 290 mg/año). En comparación, la planta piloto que la multinacional Graphenea tiene instalada en San Sebastián produce unos 5 m² de grafeno al año [19]. La inversión de la planta propuesta sería de unos 180.000 €; su elemento más costoso sería el reactor. Un reactor de deposición química de vapor apropiado para esta producción cuesta aproximadamente 90.000 €. Por lo que respecta a los costes de explotación, éstos serían de unos 450.000 €/año. Los precios de mercado del grafeno son muy variables. Como referencia, el precio de una lámina de 10 mm x 10 mm de grafeno monocapa comercial oscila entre los 9 € sobre sustrato de cobre hasta los 44 € sobre sustrato de SiO₂/Si; en cambio, una oblea de 4 pulgadas de diámetro sobre cobre tiene un precio de 299 €, o sea, 4 €/cm² aproximadamente [17]. Si, por factor de escala, asumiéramos un precio de venta igual al 5% del menor de ellos, esto es,

0,2 €/cm², los costes de producción se amortizarían tras vender unos 225 m² de grafeno sobre sustrato de cobre, es decir, apenas siete meses después del comienzo de la producción. Es fácil, por tanto, intuir una más que aceptable viabilidad técnica y económica de tal producción. En el estudio citado [18], el lector podrá encontrar más detalles sobre dichas estimaciones.

PARA SABER MÁS

- [1] Geim AK, Novoselov KS. "The rise of graphene". *Nature Materials* 2007. Vol. 6, p. 183–191 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>).
- [2] Novoselov KS, Fal'iko V.I., Colombo L., et al. "A roadmap for graphene". *Nature* 2012, Vol. 490, p. 192–200. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nature11458>).
- [3] Sharma R, Sharma A. "Synthesis and Characterization of Graphene by Exfoliation of Graphite Flakes". Department of Applied Physics, Delhi Technological University.
- [4] Avouris P, Dimitrakopoulos C. "Graphene: synthesis and applications". *Materials Today* 2012, Vol. 5, p. 86–97 (DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)).
- [5] Warner JH, Schaeffel F, Rummeli M, et al. "Graphene: Fundamentals and emergent applications". Elsevier, Oxford (2013).
- [6] Park S, Ruoff RS. "Chemical methods for the production of graphene". *Nature Nanotechnology* 2009. Vol. 4, p. 217–224 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2009.58>).
- [7] Hernandez Y, Nicolisi V, Lotya M, et al. "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite". *Nature Nanotechnology* 2008. Vol. 3, p. 563 – 568 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.215>).
- [8] Lomeda JR, Doyle CD, Kosynkin KV, et al. "Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets". *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, p. 16201–16206 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja806499w>).
- [9] Hummers WS, Offeman RE. "Preparation of graphitic oxide". *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, p. 1339–1339 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>).
- [10] Bae S, Kim HK, Lee Y, et al. "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes". *Nature Nanotechnology* 2010. Vol. 5, p. 574–578 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132>).
- [11] Li X, An J, Kim S, et al. "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils". *Science* 2009. Vol. 324, p. 1312–1314 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1171245>).
- [12] Sutter P. "Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene". *Nature Materials* 2009. Vol. 8, p. 171–172. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2392>).
- [13] Huang X, Qi X, Boey F, et al. "Graphene-based composites". *Chem. Soc. Rev.* 2012, Vol. 41, p. 666–686. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c1cs15078b>).
- [14] Bae S, Kim SJ, Shin D, et al. "Towards industrial applications of graphene electrodes". *Physica Scripta* 2012, Vol. 2012, p.1–8 (DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014024>).
- [15] Cooper DR, D'Anjou B, Ghattamaneni N, et al. "Experimental Review of Graphene". *ISRN Condensed Matter Physics* 2012, Vol. 2012 (DOI: <http://dx.doi.org/10.5402/2012/501686>).
- [16] Yole Développement. "Graphene materials for opto and electronic applications". 2014 Report. URL: http://es.slideshare.net/Yole_Developpement/yole-graphene-materialsreportjanuary2014sample [consulta: 19/06/2014].
- [17] Graphenea. URL: <http://www.graphenea.com/> [consulta: 19/06/2014].
- [18] Mayora-Curzio CA. "Estudio de viabilidad de una planta de producción de grafeno". Proyecto Final de Carrera. Jun. 2014. ETSEIB-UPC, Barcelona. URL: <http://hdl.handle.net/2099.1/22284> [consulta: 08/10/2014].
- [19] Diarivascos.com. "Graphenea se sube a la ola europea para liderar la producción de grafeno". Publicado 02/02/2013 [consulta: 19/06/2014].