



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

GRADO EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA INDUSTRIAL Y AUTOMÁTICA

GRAFENO: PROPIEDADES Y APLICACIONES EN INGENIERÍA

Autor:

Madrigal Rodríguez, Héctor

Tutor(es):

Quintano Pastor, María del Carmen

**Departamento: Tecnología
electrónica.**

Valladolid, 12 de Septiembre de 2024.

Grafeno: marco teórico.

Resumen:

El grafeno es un material compuesto por una capa de átomos de carbono con propiedades físicas y eléctricas excepcionales, lo que lo convierte en uno de los materiales más prometedores en diversos ámbitos entre ellos el de la electrónica. Su estructura bidimensional y su alta conductividad lo posicionan como una herramienta clave en la innovación tecnológica y mejora de la electrónica ya existente.

En este TFG se exploran diversas aplicaciones del grafeno en el campo de la electrónica, enfocándose en su uso en transistores, sensores y biosensores, células solares, almacenamiento de energía mediante baterías y supercondensadores, y pantallas táctiles, así como el impacto medioambiental y las diferentes formas de producción del mismo. La versatilidad del grafeno permite mejorar el rendimiento, la eficiencia y la miniaturización de los dispositivos electrónicos, contribuyendo al desarrollo de tecnologías más sostenibles, de un alto rendimiento y portables.

Este trabajo demuestra el potencial del grafeno para transformar la electrónica moderna, destacando su impacto en diversas áreas tecnológicas y su capacidad para impulsar innovaciones en el diseño de dispositivos más eficientes y duraderos, frente a otros materiales utilizados tradicionalmente.

Palabras clave:

Grafeno, Ingeniería, Aplicaciones Industriales, Nanotecnología, Materiales Avanzados.

Abstract:

Graphene is a material composed of a single layer of carbon atoms with exceptional physical and electrical properties, making it one of the most promising materials in various fields, including electronics. Its two-dimensional structure and high conductivity position it as a key tool in technological innovation and in enhancing existing electronics.

This Final Degree Project explores various applications of graphene in the field of electronics, focusing on its use in transistors, sensors and biosensors, solar cells, energy storage through batteries and supercapacitors, and touchscreens, as well as its environmental impact and the different methods of production. The versatility of graphene allows for improved performance, efficiency, and miniaturization of electronic devices, contributing to the development of more sustainable, high-performance, and portable technologies.

This work demonstrates the potential of graphene to transform modern electronics, highlighting its impact in various technological areas and its ability

to drive innovations in the design of more efficient and durable devices, compared to other traditionally used materials.

Key words:

Graphene, Engineering, Industrial Applications, Nanotechnology, Advanced Materials.

Contenido

Grafeno: marco teórico.....	2
Resumen:.....	2
Palabras clave:	2
Abstract:.....	2
Key words:	3
Índice de tablas.....	7
Índice de imágenes.....	7
Introducción y objetivos.....	10
1. El grafeno.....	13
Grafeno, que es.....	13
2. Propiedades.....	15
2.1. Conductividad eléctrica.....	15
2.2. Conductividad térmica.	18
2.3. Resistencia mecánica y flexibilidad.	20
2.4. Transparencia grafeno.....	26
3. El grafeno y sus derivados.....	29
3.1. El grafeno.....	29
3.2. Óxido de grafeno (GO).....	30
3.3. Óxido de grafeno reducido (rGO).....	30
3.4. Puntos cuánticos de grafeno (GQDs).....	31
4. Producción del grafeno.....	33
4.1. Exfoliación mecánica.....	33
4.2. Exfoliación química.....	33
4.3. Depósito de vapor químico (CVD).....	35
4.4. Método de Hummers.	36
4.5. Método de reducción térmica.....	37
4.6. Exfoliación electroquímica.....	39
Aplicaciones del grafeno en la ingeniería.....	43
5. Transistores de Alta Velocidad:	43
5.1. Utilización del grafeno:	46
5.2. Principales ventajas de la utilización del grafeno:.....	48

5.3.	Estado del arte de los transistores de grafeno:	49
5.4.	Desafíos:	50
6.	Sensores:	50
6.1.	Biosensores de fluorescencia basados en grafeno.....	54
6.2.	Biosensores electroquímicos:	55
6.3.	Biosensores SPR (Bioresonancia Plasmónica de Superficie) basados en grafeno:	56
6.4.	Biosensores SERS basados en grafeno:	58
6.5.	Sensores de gas basados en grafeno:	60
6.6.	Sensor de detección multifuncional basado en grafeno.....	61
7.	Pantallas de grafeno:	63
7.1.	Los métodos de preparación de la película de grafeno son los siguientes:	63
7.1.1.	Método de PECVD.	63
7.1.2.	Método de auto-ensamblaje en capas:.....	65
7.2.	Proceso de preparación de pantallas táctiles de grafeno:.....	66
7.3.	Modificación:	67
7.4.	Grabado:	68
7.5.	Preparación del módulo de pantalla capacitiva:.....	68
7.6.	Problemas existentes y mejora de las pantallas de grafeno:	68
8.	Aplicaciones del grafeno en el almacenamiento de energía.	70
8.1.	Grafeno en materiales para baterías de iones de Litio.	70
8.1.1.	Grafeno como material de ánodo.	70
8.1.2.	Desafíos	76
8.2.	Híbridos basados en grafeno para los materiales de ánodo y cátodo. 77	
8.2.1.	Situación actual.....	77
8.2.2.	Oportunidades.....	78
8.3.	Grafeno para aplicaciones como aditivos conductores.....	80
8.3.1.	Situación actual.....	80
8.3.2.	Oportunidades.....	81
8.3.3.	Desafíos.....	81

8.4. Grafeno para aplicaciones de colector de corriente o recubrimiento del colector de corriente.	83
8.4.1. Situación actual.....	83
8.4.2. Oportunidades.....	83
8.4.3. Desafíos.....	84
8.5. Materiales basados en grafeno en baterías de próxima generación.	85
8.5.1. Baterías litio azufre.....	85
8.5.1.1. Situación actual.....	85
8.5.2. Materiales basados en grafeno para baterías de litio-oxígeno...	89
8.5.3. Materiales basados en grafeno para baterías de iones de sodio (NIBs)	91
8.6. Grafeno en supercondensadores.....	94
8.6.1. Situación actual.....	95
8.6.2. Oportunidades.....	97
8.6.3. Desafíos.....	99
9. Uso del grafeno para células solares.	102
9.1. Aplicación de materiales basados en grafeno para células solares orgánicas (OSCs)	102
9.1.1. Grafeno como electrodo en células solares orgánicas.	102
9.1.2. Grafeno como material aceptador de cargas en células orgánicas solares (OSCs).	106
9.1.3. Grafeno como capa de transporte de huecos.	107
9.1.4. Grafeno como capa de transporte de electrones (ETL).....	112
9.2. Materiales basados en grafeno para las células solares sensibilizadas por colorante (DSSCs).....	114
9.2.1. Grafeno como electrolito en estado sólido en DSSCs.....	116
9.3. Materiales basados en grafeno para células solares de perovskita (PSCs).....	117
10. Impacto medioambiental del grafeno.....	122
10.1. Ciclo de vida de la producción de grafeno.....	122
10.1.1. Evaluación del ciclo de vida de la reducción química del óxido de grafito y la exfoliación por ultrasonido.....	122
10.1.2. Evaluación del ciclo de vida de la exfoliación térmica.....	123

10.1.3. Evaluaciones del ciclo de vida de la deposición química de vapor (CVD)	123
10.1.4. Evaluación del ciclo de vida del crecimiento epitaxial.....	124
10.2. Comparaciones y trabajo futuro.	124
10.3. Conclusión.....	126
11. Conclusión.....	127
Bibliografía:.....	129

Índice de tablas.

Tabla 1. Propiedades eléctricas diferentes materiales.....	16
Tabla 2. Conductividad térmica diferentes materiales.	19
Tabla 3. Flexibilidad y resistencia mecánica de distintos materiales.	25
Tabla 4. Transparencia de distintos materiales.	28
Tabla 5. Comparativa distintos métodos obtención de grafeno.....	41
Tabla 6. Comparativa bandas prohibidas de los materiales.	47
Tabla 7. Sensores basados en grafeno y analitos que detectan.....	53
Tabla 8. Diferencias de capacidad entre el dopado con nitrógeno y boro.	71
Tabla 9. Capacidades distintas baterías.	100
Tabla 10. Comparación de transmitancia (T), resistencia (R_s) y parámetros fotovoltaicos para celdas solares orgánicas fabricadas con electrodos de grafeno.	105

Índice de imágenes.

Imagen 1. Grafito, grafeno y fullereno.....	14
Imagen 2. Síntesis de los distintos tipos de grafeno.....	29
Imagen 3. Detección de la actividad de la enzima metil transferasa utilizando puntos cuánticos de grafeno.....	32
Imagen 4. Exfoliación mecánica grafeno.	33
Imagen 5. Exfoliación química.	34
Imagen 6. Representación método CVD.	35
Imagen 7. Método de hummers.....	36
Imagen 8. Método reducción térmica ante distintos escenarios.	38
Imagen 9. Exfoliación electroquímica grafito mediante tres métodos.....	39
Imagen 10. Evolución de la longitud de puerta de los MOSFET.....	44
Imagen 11. Estructura del MOSFET.....	44
Imagen 12. Movilidad de electrones, de portadores y velocidad de deriva de distintos materiales.....	48
Imagen 13. Principales métodos de detección mediante biosensores de grafeno.....	50

Imagen 14. Esquema de las partes principales de un biosensor.	51
Imagen 15. Sensor basado en SPR.	57
Imagen 16. Fabricación de sensores basados en gas para la detección de amoníaco.	60
Imagen 17. Preparación de grafeno utilizando RF-PECVD.....	64
Imagen 18. Método de autoensamblaje en capas.....	65
Imagen 19. Proceso de creación de la pantalla táctil de grafeno.....	66
Imagen 20. Diferentes aplicaciones del grafeno en el almacenaje de energía.	70
Imagen 21. Diferencias entre el dopado con boro (imagen b y d) y el dopado con nitrógeno (imágenes a y c).	72
Imagen 22. Celda iones litio cargada, descargada y recargada.....	74
Imagen 23. Fases en el desarrollo de las baterías ión-litio.	75
Imagen 24. Transporte de electrones e iones en electrodos de grafeno.	78
Imagen 25. Mecanismos de conducción y efectos de las dimensiones del grafeno en aditivos conductivos para baterías de LiFePO ₄	82
Imagen 26. Propiedades de inhibición de la corrosión del óxido de grafeno en colectores de corriente de aluminio.	84
Imagen 27. Síntesis de grafeno de doble capa no apilado y fabricación de híbridos de esferas huecas de carbono con dopaje de nitrógeno.	86
Imagen 28. Esquema de baterías de litio-azufre (Li-S) utilizando membranas de grafeno y reducción de GO con burbujeo de H ₂ S.	88
Imagen 29. Síntesis y caracterización de catalizadores de grafeno poroso y grafeno funcionalizado con rutenio (Ru).	90
Imagen 30. Mecanismo de almacenamiento de iones de sodio en compuestos de carbono amorfo/grafeno.	93
Imagen 31. Estructura flexible de películas SSG y proceso de hibridación de grafeno.	96
Imagen 32. Proceso de fabricación de micro-supercondensadores híbridos y caracterización de fibras de grafeno reducido.....	98
Imagen 33. Estructura y rendimiento de celdas solares orgánicas (OSCs) con diferentes capas de ánodo interfacial.	108
Imagen 34. Análisis del rendimiento fotovoltaico de celdas solares orgánicas (OSCs) con capas de óxido de grafeno de distintos espesores.	109
Imagen 35. Mejora del rendimiento de celdas solares orgánicas mediante la incorporación de óxido de grafeno reducido con nanopartículas de plata (Ag-rGO).	111
Imagen 36. Influencia de capas intermedias de TiO _x y GO/TiO _x en el rendimiento y estabilidad de celdas solares orgánicas (OSCs).	113
Imagen 37. Esquema y principio de funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) con incorporación de grafeno.	115

Imagen 38. Comparación del rendimiento de celdas solares de perovskita con capas de óxido de grafeno reducido (rGS), grafeno 2D y TiO_2 .. 120

Imagen 39. Análisis del rendimiento de celdas solares de perovskita con capas de recolección de electrones de grafeno y TiO_2 121

Introducción y objetivos.

El grafeno es un material compuesto por una única capa de átomos de carbono que forman una estructura hexagonal cuyo uso ha revolucionado el campo de la ingeniería y diversas ramas industriales gracias a sus propiedades físicas y químicas excepcionales haciendo que este destaque sobre otros materiales tradicionalmente utilizados para diversas aplicaciones.

El grafeno destaca sobre otros materiales por sus propiedades excepcionales como su elevada conductividad eléctrica y térmica, así como su elevada resistencia mecánica, su elevada flexibilidad y su elevada transparencia. Estas características reseñables convierten al grafeno en uno de los materiales que mayor crecimiento en cuanto a utilización está alcanzando debido a la amplia gama de aplicaciones tecnológicas y científicas que tiene.

Sus aplicaciones son muy amplias y diversas, abarcando amplios campos desde el de la electrónica (donde se centrará este TFG), hasta aplicaciones en la tecnología deportiva. En el campo de la electrónica se utiliza para el desarrollo de transistores de alta velocidad, sensores ultra-sensibles y circuitos integrados más flexibles, mientras que, en el ámbito del sector energético combinado con la electrónica, se utiliza para la fabricación de baterías ión-litio (con mayor capacidad y vida útil) y para la fabricación de supercondensadores y células solares más eficientes.

El empleo del grafeno no se limita a su implementación directa, sino que se emplea para la creación de materiales compuestos, mejorando la resistencia y reduciendo el peso en polímeros, aleaciones y hormigones gracias a sus excelentes propiedades. El grafeno se utiliza también en el sector de la biomedicina donde, la fabricación de biosensores avanzados, sistemas innovadores de administración de fármacos y técnicas de ingeniería de tejidos implementando grafeno están en pleno apogeo. En el ámbito de la filtración y purificación, las membranas de grafeno permiten la filtración eficiente de agua y procesos de desalinización mejorando el rendimiento y los costes frente a otras tecnologías utilizadas.

El grafeno, utilizado en la industria automotriz también ha llegado al espacio, implementándose en aplicaciones de la industria aeroespacial, donde gracias a la combinación de su ligereza y resistencia es altamente valorado. A pesar de su inmenso potencial y el gran abanico de posibilidades de aplicación que tiene, la producción a gran escala y el coste siguen siendo retos importantes que deben abordarse para su adopción generalizada de aquí a un futuro.

Este TFG se enfocará en una revisión exhaustiva de las aplicaciones actuales del grafeno en la ingeniería, analizando las investigaciones más recientes y novedosas y discutiendo el potencial y los desafíos del grafeno en el campo de la electrónica.

Para ello y como objetivo principal, se explorará como el grafeno y sus derivados proporcionan mejoras sustanciales en aplicaciones electrónicas ya existentes, como en transistores, sensores y biosensores, pantallas táctiles, dispositivos de almacenamiento de energía y células solares respecto a los materiales tradicionalmente utilizados. Como objetivos secundarios se analizarán las distintas formas de producción y como afecta la implementación de las características del grafeno a las aplicaciones mencionadas anteriormente, así como su impacto medioambiental.

En primer lugar, se repasarán las propiedades físicas y químicas del grafeno que convierten a este material en un material ideal para las aplicaciones electrónicas, así como los métodos de producción existentes y su impacto en las propiedades del mismo.

En segundo lugar, se estudiarán las aplicaciones del grafeno en la mejora de dispositivos de la rama de la electrónica anteriormente mencionados. Se iniciará con la revisión de la implementación del grafeno en los transistores de alta velocidad evaluando los avances en comparación con los transistores tradicionales de silicio. Posteriormente, se investigará el impacto del grafeno en el desarrollo de sensores y biosensores gracias a su elevada sensibilidad. Se analizará en profundidad la implementación del grafeno en pantallas táctiles mucho más flexibles y resistentes frente a las pantallas actuales basadas en óxido de indio y estaño. También se evaluará el papel del grafeno en el almacenamiento de energía y como su implicación proporciona mejoras en la capacidad y durabilidad de las baterías de ion-litio tradicionales, así como la creación de supercondensadores más eficientes. A continuación, se analizará la implementación del grafeno en células solares, estudiando las mejoras de eficiencia de conversión energética en comparación con las células solares convencionales. Por último, se examinarán los impactos ambientales del grafeno desde su producción hasta su uso en dispositivos electrónicos, y el potencial para reducir la huella ambiental de las tecnologías en las que se emplea.

Para ello se revisarán las investigaciones más recientes sobre el grafeno y sus derivados existentes con el fin de evaluar su evolución tecnológica y su potencial desarrollo en aplicaciones futuras.

El TFG se organizará en dos secciones principales. La primera sección en forma de marco teórico analizará que es el grafeno, sus principales propiedades y los

métodos de producción mientras que la segunda sección analizará las distintas aplicaciones del grafeno en la electrónica.

1. El grafeno

Grafeno, que es.

El grafeno es una de las formas alotrópicas del carbono más novedosas. El carbono puede organizarse en diferentes estructuras, dando lugar a materiales con propiedades físicas y químicas notoriamente distintas. Una de las formas alotrópicas más conocidas gracias a su elevada dureza es el diamante, siendo este una de las sustancias más duras conocidas. En el polo opuesto encontramos al grafito, un material blando que ha sido utilizado durante siglos en aplicaciones cotidianas tan simples como escribir con un lápiz. Estas diferencias radican en cómo es la organización de los átomos de carbono: en el diamante, están dispuestos en una estructura tridimensional rígida, mientras que, en el grafito, forman capas bidimensionales.

El grafeno, es una de las capas bidimensionales que componen el conocido grafito, en la que los átomos de carbono se organizan en un patrón hexagonal plano, conectados mediante enlaces covalentes híbridos sp^2 . Esta estructura de un solo átomo de grosor le confiere al grafeno un conjunto de propiedades únicas y ventajosas que lo distinguen de otros materiales. A pesar de su simplicidad, su aislamiento del grafito ha revelado una serie de características excepcionales, como su extraordinaria conductividad eléctrica, flexibilidad, y resistencia mecánica.

El grafeno cuenta con características únicas que le otorgan ventajas importantes frente a otros materiales. Una de estas características particulares es que sus propiedades pueden verse influenciadas por el sustrato sobre el que se coloque. Por ejemplo, utilizando un sustrato de nitruro de boro como soporte se logra alterar la conductividad eléctrica del grafeno desactivándola, mientras que utilizando dióxido de silicio como soporte la conductividad permanece activa. Esta interacción entre el grafeno y el sustrato genera un campo eléctrico que modifica su comportamiento, haciendo del grafeno un material extremadamente versátil y adaptable a diferentes aplicaciones tecnológicas.

Los científicos e ingenieros no han ignorado las características excepcionales de este material, que presenta un enorme potencial en campos como la electrónica, la energía y los materiales compuestos, lo que ha abierto un abanico de posibilidades para el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en sus propiedades únicas.

El grafeno puede obtenerse naturalmente a partir del grafito o ser producido sintéticamente mediante diversos métodos.

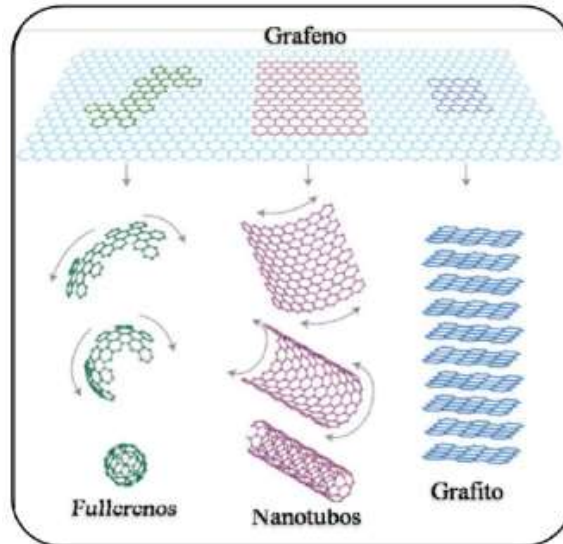


Imagen 1. Grafito, grafeno y fullereno.

En la imagen 1 se muestran algunas de las formas alotrópicas del carbono como son el grafito, conjunto de capas apiladas de átomos de carbono, el grafeno que es una capa únicamente de grafito y algunas de las formas en las que se puede encontrar el grafeno como en forma de nanotubos o el fullereno C₆₀ compuesto por 60 átomos de carbono.

2. Propiedades.

2.1. Conductividad eléctrica.

Una de las principales propiedades del grafeno es la elevada conductividad eléctrica despertando un gran interés debido a sus características ventajosas en los campos de la electricidad, mecánica, energías renovables, etc. En el grafeno, cada átomo de carbono puede proporcionar un electrón π , que puede moverse libremente en la red sin impedimentos gracias a la estructura de red conjugada de largo alcance que tiene, dotando al grafeno de una movilidad electrónica teórica extremadamente alta, que alcanza los $250,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente. Sin embargo, su conductividad eléctrica es mucho menor que la de los conductores convencionales debido a una menor densidad de portadores.

Puntos clave sobre la conductividad eléctrica del grafeno:

En el grafeno la movilidad electrónica es extremadamente alta, lo que significa que los electrones pueden moverse a través del material con muy poca resistencia. Se alcanzan valores de movilidad en el grafeno de hasta $250,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ a temperatura ambiente, superando de manera significativa a la mayoría de los semiconductores existentes.

A escalas nanométricas, los electrones en el grafeno pueden moverse sin dispersión, es decir, sin chocar con impurezas o defectos del material. Gracias a este fenómeno conocido como conducción balística, los electrones se desplazan distancias considerables sin perder energía.

La estructura de bandas del grafeno es única y en ella los electrones se comportan como partículas sin masa conocidas como fermiones de Dirac. Esto se debe a la intersección de las bandas de valencia y de conducción en puntos llamados puntos de Dirac. En estos puntos, la densidad de estados electrónicos es cero, contribuyendo a sus propiedades de alta conductividad.

La conductividad del grafeno no varía apenas con la temperatura, lo que le otorga una ventaja considerable frente a otros conductores metálicos. Esto se debe a la alta movilidad de los electrones y a la estructura de banda, permitiendo que el grafeno mantenga una buena conductividad incluso a temperaturas elevadas.

La proyección del grafeno de cara al futuro debido a su alta conductividad y otras propiedades eléctricas excepcionales, es muy prometedora para aplicaciones en electrónica de alta frecuencia, transistores, sensores y otros dispositivos electrónicos avanzados. Su delgadez y flexibilidad también lo hacen atractivo para la electrónica flexible y dispositivos portátiles que están en pleno auge hoy en día.

El grafeno cuenta con una extremada sensibilidad a campos eléctricos y magnéticos, lo que permite un control preciso de su conductividad a través de la aplicación de voltajes o campos magnéticos externos. Esto es útil para el diseño de dispositivos electrónicos como transistores de efecto de campo (FETs).

Mejoras:

Una forma de mejorar la conductividad eléctrica del grafeno es la introducción de nanopartículas de cobre (Cu NPs), que son ricas en electrones libres actuando como material dopante, en el grafeno cristalizado inducido por láser (LIG). Las películas compuestas de LIG/Cu, tienen un diámetro promedio de 10 nm de Cu NPs dispersas uniformemente, preparadas mediante un proceso de inducción láser. Es importante mencionar que la conductividad eléctrica del grafeno poroso compuesto con Cu NPs se incrementa hasta $0.37 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$, que es 3000 veces la del LIG puro. Se confirma por lo tanto que los Cu NPs con estado de oxidación superficial (Cu^{2+}) son más propicios para formar enlaces estables con el grafeno, facilitando la transferencia de electrones de Cu al grafeno. Como resultado, se logra una alta densidad y movilidad de portadores en la película de grafeno, desembocando en un aumento significativo en la conductividad eléctrica.

Material	Conductividad Eléctrica (S/m)	Movilidad Electrónica (cm^2/Vs)	Densidad de Portadores (cm^{-3})
Grafeno puro	5.00e+03	2.50e+05	1.00e+12
Grafeno compuesto con Cu NPs	3.70e+06	2.50e+05	1.00e+15
Cobre	5.96e+07	4.30e+01	8.50e+22
Plata	6.30e+07	5.70e+01	5.90e+22
Oro	4.10e+07	3.50e+01	5.90e+22
Hierro	1.00e+07	2.20e+01	1.00e+23
Aluminio	3.77e+07	3.50e+01	6.02e+22

Tabla 1. Propiedades eléctricas diferentes materiales.

La tabla compara varios materiales en términos de conductividad eléctrica, movilidad electrónica, y densidad de portadores de carga. Se puede observar como el grafeno puro tiene una alta movilidad electrónica ($2.50\text{e}+05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), lo que lo hace ideal para aplicaciones de alta velocidad, aunque su conductividad eléctrica ($5.00\text{e}+03 \text{ S/m}$) y densidad de portadores ($1.00\text{e}+12 \text{ cm}^{-3}$) son bajas comparadas con los metales. El grafeno compuesto con Cu NPs mejora notablemente la conductividad eléctrica ($3.70\text{e}+06 \text{ S/m}$) y la densidad de portadores ($1.00\text{e}+15 \text{ cm}^{-3}$), manteniendo la alta movilidad del grafeno, lo que lo convierte en una opción superior para ciertas aplicaciones electrónicas, tal y como se indicó anteriormente. Por último, el cobre y plata

muestran las mayores conductividades eléctricas (5.96×10^7 y 6.30×10^7 S/m), con altas densidades de portadores típicas de los metales, pero su movilidad electrónica es mucho menor en comparación con el grafeno.

2.2. Conductividad térmica.

La conductividad térmica del grafeno es otra de las características más destacadas y prometedoras de este material, ya que supera a la mayoría de los materiales conocidos llegando a alcanzar los 3000 W/m·K, el grafeno siendo capaz de disipar el calor de manera eficiente, convirtiéndose en un excelente candidato para aplicaciones en electrónica de alta potencia, dispositivos de enfriamiento, y sistemas de gestión térmica. Gracias a su capacidad para transferir calor rápidamente, combinada con su flexibilidad y ligereza, abre un amplio abanico de posibilidades en sectores como la nanoelectrónica, donde el control de la temperatura es crítico para el rendimiento y la durabilidad de los dispositivos.

Puntos clave sobre la Conductividad Térmica del Grafeno:

La conductividad térmica del grafeno alcanza valores de más de 3000 W/m·K a temperatura ambiente, siendo significativamente más alta que la conductividad de los materiales convencionales como el cobre (~400 W/m·K) y el silicio (~150 W/m·K).

Estos valores elevados de conductividad se deben principalmente a los fonones, que son las cuasipartículas que transportan el calor en los sólidos. En el grafeno, los fonones tienen la capacidad de propagarse con poca dispersión debido a la estructura cristalina perfecta y la baja dispersión de electrones.

La conductividad térmica varía en función del número de capas de grafeno y el tamaño de las muestras. El grafeno monocapa tiene una conductividad térmica más alta en comparación con el grafeno multicapa, aunque sigue siendo superior a la de muchos otros materiales.

La conductividad térmica del grafeno varía de manera inversamente proporcional a la temperatura. A medida que la temperatura aumenta, la conductividad térmica puede disminuir debido a la mayor dispersión de fonones.

El grafeno tiene potencial en aplicaciones de gestión térmica, como disipadores de calor en electrónica, enfriamiento de dispositivos y materiales compuestos térmicamente conductivos gracias a las características mencionadas anteriormente.

Material	Conductividad Térmica (W/m·K)
Grafeno	>3000
Cobre	~400

Aluminio	~237
Silicio	~150
Plata	~429
Oro	~318
Diamante	~2200
Acero Inoxidable	~16
Vidrio	~1.1
Aire	~0.024

Tabla 2. Conductividad térmica diferentes materiales.

En la tabla se muestra que el grafeno tiene la mayor conductividad térmica lo que lo convierte en un excelente disipador de calor, superando incluso al diamante (~2200 W/m·K). Entre los metales, la plata (~429 W/m·K), el cobre (~400 W/m·K), y el oro (~318 W/m·K) también son buenos conductores térmicos. El aluminio (~237 W/m·K) es una opción común para disipadores de calor. Por el contrario, hay materiales como el acero inoxidable (~16 W/m·K), vidrio (~1.1 W/m·K), y aire (~0.024 W/m·K) que tienen conductividades térmicas mucho más bajas, lo que los hace menos eficientes para transferir calor.

Mejoras:

Algunas de las mejoras que aporta el grafeno como conductor térmico incluyen aplicaciones en la electrónica, que podría beneficiarse enormemente de la capacidad del grafeno para disipar el calor y optimizar el funcionamiento electrónico. En la micro y nanoelectrónica, el calor es a menudo un factor limitante para componentes más pequeños y eficientes. Por lo tanto, el grafeno y materiales similares con una conductividad térmica excepcional pueden tener un enorme potencial para este tipo de aplicaciones.

La conductividad térmica del grafeno puede utilizarse de muchas maneras, incluyendo materiales de interfaz térmica (TIM), disipadores de calor, pastas térmicas (capas delgadas, usualmente entre una fuente de calor, como un microprocesador, y un disipador de calor), nanocompuestos basados en grafeno, entre otros.

A pesar de sus propiedades ventajosas, la implementación práctica del grafeno en dispositivos y sistemas de gestión térmica enfrenta desafíos, como la producción a gran escala, el coste elevado y la integración con otros materiales.

2.3. Resistencia mecánica y flexibilidad.

La resistencia mecánica del grafeno es otra de sus propiedades más notorias, que lo sitúa entre los materiales más fuertes jamás descubiertos. A pesar del grosor de un solo átomo, el grafeno es aproximadamente 200 veces más resistente que el acero, pero con una densidad mucho menor, lo que lo convierte en un material ultraligero y extremadamente robusto. Esta resistencia se debe a la disposición en una estructura hexagonal de los átomos de carbono, unidos por enlaces covalentes fuertes que confieren una gran estabilidad estructural a este material.

Además de resistente mecánicamente el grafeno también posee una flexibilidad considerable, permitiendo que pueda doblarse sin romperse, lo que lo hace ideal para aplicaciones en materiales compuestos, dispositivos flexibles y nanoelectrónica. La combinación de resistencia, flexibilidad y ligereza lo convierte en un material clave para el desarrollo de tecnologías avanzadas, como en el sector aeroespacial, automotriz y en la fabricación de dispositivos electrónicos resistentes y ligeros. A medida que la investigación sobre el grafeno avanza, su resistencia mecánica sigue siendo una de las propiedades más atractivas para su aplicación en futuras innovaciones tecnológicas.

Puntos clave sobre la resistencia mecánica del grafeno.

El grafeno es el material más fuerte conocido, con una fuerza tensil (la resistencia máxima que puede soportar un material antes de romperse) de aproximadamente 130 gigapascales (GPa). Esto es unas 100 veces más fuerte que el acero estructural más fuerte.

Además, el grafeno tiene un módulo de Young (medida de rigidez) de alrededor de 1 terapascales (TPa). Esto indica que el grafeno es extremadamente rígido y resistente a la deformación bajo tensión.

A pesar de su alta resistencia y rigidez, el grafeno es extremadamente elástico. Puede estirarse hasta un 20% de su longitud original sin romperse, lo que es significativamente mayor en comparación con muchos otros materiales.

La existencia de defectos en su estructura u otros factores como las impurezas pueden afectar de manera directa a la resistencia mecánica del grafeno. Otros factores que pueden afectar a la resistencia del grafeno son la interacción con sustratos y el entorno químico. Sin embargo, incluso con estos factores, sigue siendo uno de los materiales más fuertes disponibles.

El grafeno es extremadamente ligero, con una densidad de solo 0.77 mg por metro cuadrado. Esta baja densidad combinada con su alta resistencia lo convierte en un material muy atractivo para diversas aplicaciones, desde la industria aeroespacial hasta la fabricación de equipos deportivos.

El grafeno generalmente falla a través de un mecanismo de ruptura frágil. Esto significa que, en lugar de deformarse de manera plástica antes de romperse, se rompe de manera abrupta una vez que se alcanza su límite de resistencia.

La alta resistencia y elasticidad del grafeno lo hacen ideal para una variedad de aplicaciones incluyendo su uso en compuestos para mejorar la resistencia mecánica, en dispositivos electrónicos flexibles, en materiales de construcción avanzados y en muchas otras áreas.

En resumen, la resistencia mecánica del grafeno lo hace un material excepcionalmente fuerte y versátil, con un enorme potencial para revolucionar múltiples industrias y aplicaciones tecnológicas.

Mejoras:

1. La reducción de defectos como vacantes, límites de grano e impurezas puede mejorar significativamente la resistencia mecánica del grafeno. También la introducción ciertos tipos de defectos de manera controlada puede mejorar las propiedades del material creando campos de tensión beneficiosos o fijando dislocaciones.

2. Si se apilan varias capas de grafeno de manera alineada y libres de defectos se puede mejorar su resistencia mecánica general mientras se mantienen algunas de las propiedades ventajosas del grafeno monocapa. La desalienación de las capas es importante que no ocurra pues deriva en una disminución de la resistencia del material.

3. Una manera de mejorar las propiedades mecánicas del grafeno es añadiendo grupos funcionales a la superficie del grafeno ya que estos refuerzan los enlaces carbono-carbono, es decir realizar una funcionalización covalente.

4. Otra manera de mejorar la resistencia del grafeno es gracias a las moléculas que interactúan con el grafeno a través del apilamiento π - π puede mejorar su resistencia sin alterar significativamente sus propiedades electrónicas, es decir realiza una funcionalización no covalente.

5. La combinación del grafeno con nanocompuestos con otros nanomateriales, como nanotubos de carbono, puede crear materiales con una resistencia mecánica superior. Además, embebiendo grafeno en matrices poliméricas se puede mejorar la resistencia mecánica y la flexibilidad del material compuesto resultante. La combinación de grafeno con otros materiales 2D o la creación de estructuras híbridas puede resultar en materiales con propiedades mecánicas mejoradas.

6. La elección de sustratos que tengan buena adhesión con el grafeno puede ayudar a transferir el estrés de manera más efectiva, aumentando así la resistencia mecánica. De esta manera mejorando la vinculación en la interfaz entre el grafeno y su sustrato se puede prevenir el deslizamiento y se logra aumentar la resistencia general.

7. Aplicar deformaciones controladas al grafeno puede modificar sus propiedades mecánicas y potencialmente aumentar su resistencia. Se pueden utilizar diversas técnicas para gestionar y aliviar la tensión logrando prevenir fallos prematuros y mejorar la durabilidad. Otra manera de aumentar su resistencia mecánica es utilizando el recocido del grafeno a altas temperaturas se pueden reparar algunos defectos y mejorar su estructura cristalina.

8. Es importante también aplicar recubrimientos al grafeno puede protegerlo de factores ambientales como la humedad, que pueden debilitar sus propiedades mecánicas.

9. El entorno donde se fabrica y prueba el grafeno es un factor clave a tener en cuenta, ya que en entornos controlados se puede minimizar la introducción de defectos y contaminantes. El empleo y desarrollo de técnicas avanzadas de fabricación, como deposición química de vapor (CVD) y exfoliación mecánica, puede producir grafeno de mayor calidad con menos defectos.

Puntos clave sobre la flexibilidad del grafeno.

La elasticidad del grafeno es muy buena pudiendo estirarse hasta un 20% de su longitud original sin romperse. Esta capacidad de estirarse y volver a su forma original es crucial para muchas aplicaciones.

Pese a que el grafeno tiene un alto módulo de Young de aproximadamente 1 terapascales (TPa), lo que indica que es muy rígido, es increíblemente flexible debido a su estructura bidimensional y delgada.

Bajo tensión, el grafeno se deforma de manera elástica hasta un punto crítico antes de romperse de manera frágil. Esta combinación de alta rigidez y flexibilidad elástica permite que el grafeno maneje fuerzas significativas sin una deformación plástica permanente.

Una de las aplicaciones más prometedoras del grafeno es en la electrónica flexible, como pantallas plegables, sensores flexibles y dispositivos portátiles. Su capacidad para doblarse y estirarse sin perder conductividad es crucial para que estas tecnologías estén en pleno auge.

El grafeno se utiliza en compuestos y revestimientos flexibles para mejorar las propiedades mecánicas sin sacrificar la flexibilidad. Esto es útil en sectores como la automoción y la aeronáutica.

El campo de la medicina está aprovechando a flexibilidad del grafeno para la creación de dispositivos médicos que necesitan adaptarse a formas irregulares o movimientos del cuerpo, como electrodos flexibles para monitoreo cardíaco o sensores implantables.

Factores que Afectan la Flexibilidad:

Los defectos estructurales del grafeno, como vacantes o dislocaciones, pueden afectar su flexibilidad. Sin embargo, en muchos casos, el grafeno sigue siendo altamente flexible si los defectos no son demasiado numerosos.

La flexibilidad puede variar entre grafeno monocapa y multicapa. En el grafeno multicapa se logra una rigidez adicional, manteniendo pese a esto una buena flexibilidad si las capas están bien alineadas y libres de defectos interfaciales significativos.

Además, la flexibilidad del grafeno puede verse influenciada por el sustrato sobre el que se deposita. Existen sustratos flexibles y bien diseñados pueden ayudar a mantener y aprovechar la flexibilidad del grafeno en aplicaciones prácticas.

Mejoras:

1. Si se minimizan los defectos en la estructura del grafeno, como vacantes y dislocaciones, se puede mejorar su flexibilidad. El uso de técnicas avanzadas de síntesis y purificación pueden ayudar en este aspecto. Es de vital importancia ajustar la morfología del grafeno, así como la forma y el tamaño de los flóculos, ya que puede influir en su capacidad de flexionarse sin romperse.

2. La producción del grafeno en capas finas y bien alineadas puede mejorar su flexibilidad al permitir que las capas individuales se deslicen ligeramente unas sobre otras. La optimización de la interacción entre las capas de grafeno puede mejorar su capacidad para soportar deformaciones sin comprometer la estructura.

3. La integración del grafeno con polímeros flexibles puede crear compuestos con una flexibilidad mejorada. Estos materiales compuestos combinan las propiedades de ambos componentes para lograr aplicaciones avanzadas. Se puede utilizar la dispersión del grafeno en una matriz polimérica pudiendo mantener su flexibilidad y, al mismo tiempo, mejorando sus propiedades mecánicas y eléctricas.

4. Mejorando la superficie del grafeno con grupos funcionales específicos que aporten características concretas puede mejorar la flexibilidad del grafeno. Para este procedimiento no es necesario alterar significativamente sus propiedades electrónicas ya que simplemente se recurre a la aplicación de recubrimientos protectores que otorgan flexibilidad, ayudando a mantener la integridad estructural del grafeno bajo deformación. El uso de sustratos flexibles y elásticos puede mejorar la flexibilidad del grafeno depositado sobre ellos jugando un papel crucial para aplicaciones en electrónica flexible.

5. Mejorando la adhesión entre el grafeno y el sustrato se logra prevenir el deslizamiento y mantener la flexibilidad del material compuesto. La creación de estructuras tridimensionales a partir de grafeno puede mejorar su flexibilidad y al mismo tiempo mantener o mejorar sus propiedades mecánicas y eléctricas.

6. Gracias a la formación de redes de grafeno a nanoescala se puede proporcionar flexibilidad adicional al permitir que las hojas de grafeno se muevan libremente dentro de la red.

7. La utilización de procesos de fabricación que no impliquen altas temperaturas puede mantener la flexibilidad del grafeno al evitar la introducción de tensiones térmicas. Utilizando un ambiente controlado se logra fabricar y manipular el grafeno reduciendo la introducción de defectos y mejorar su flexibilidad.

8. La implementación de técnicas de exfoliación mecánica más suaves y controladas puede producir grafeno de alta calidad con mejor flexibilidad. Una de estas técnicas es la de síntesis química de alta precisión con la que se logra producir grafeno con una estructura más homogénea y menos defectos, mejorando su flexibilidad.

9. Implementando estas mejoras, los investigadores e ingenieros pueden maximizar la flexibilidad del grafeno, haciéndolo aún más adecuado para aplicaciones avanzadas en electrónica flexible, dispositivos médicos, materiales compuestos y más.

Tabla de diferencias de resistencia mecánica entre el grafeno y otros materiales:

Material	Elongación Máxima (%)	Módulo de Young (TPa)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia tensil (GPa)
Grafeno	1.0	0.77	2.2	130

Acero Estructural	25	0.2 - 0.21	7.8	0.4-0.55
Kevlar	2.7	0.07 - 0.125	1.44	3.6-3.8
Carbono Vítreo	0.6 - 1.0	0.23 - 0.32	1.52 - 1.55	3.45-3.80
Aluminio	12	0.07	2.7	0.07-0.11
Fibra de Carbono	1.5 - 2.0	0.23 - 0.6	1.75 - 1.93	3.5-6.0
Titanio	24	0.11	4.5	0.9-1.4
Polietileno (UHMWPE)	3.0 - 3.5	0.116 - 0.138	0.93 - 0.94	2.0-3.0

Tabla 3. Flexibilidad y resistencia mecánica de distintos materiales.

La tabla compara varios materiales, incluido el grafeno, en términos de elongación máxima, módulo de Young, densidad, y resistencia tensil. El grafeno destaca por su increíble resistencia tensil (130 GPa) y alta rigidez (0.77 TPa), siendo a la vez ligero (2.2 g/cm³), lo que lo hace sobresalir frente a otros materiales como el acero estructural, que es más dúctil pero menos resistente. Materiales como el kevlar y la fibra de carbono ofrecen buena resistencia y ligereza, pero no alcanzan la capacidad del grafeno. El titanio y el aluminio son más comunes en aplicaciones industriales debido a su balance entre ductilidad y resistencia, pero su desempeño en comparación con el grafeno es inferior en términos de rigidez y resistencia.

2.4. Transparencia grafeno.

La transparencia del grafeno es otra de sus propiedades más representativas convirtiendo a este material en clave para diversas aplicaciones en los campos de la electrónica y óptica. A pesar de ser una capa de átomos extremadamente delgada, el grafeno puede absorber aproximadamente solo el 2.3% de la luz que incide sobre él, lo que significa que es prácticamente transparente al ojo humano. Esta combinación de transparencia y otras propiedades, como su alta conductividad eléctrica y flexibilidad, lo hace ideal para su uso en dispositivos como pantallas táctiles, células solares y sensores ópticos.

Tradicionalmente se utilizaban otros materiales como el óxido de indio-estaño (ITO), que es más frágil y costoso que el grafeno. El grafeno por lo tanto ofrece ventajas notables sobre otros materiales utilizados tradicionalmente, gracias a su resistencia mecánica y capacidad de ser flexible sin perder sus propiedades. En el ámbito de la óptica, el grafeno también se investiga para crear dispositivos como moduladores de luz, láseres y detectores fotónicos, debido a su rápida respuesta a la luz y su capacidad de interactuar con una amplia gama de longitudes de onda.

Puntos clave sobre la transparencia del grafeno.

El grafeno es altamente transparente, ya que una sola capa de grafeno absorbe solo alrededor del 2.3% de la luz blanca. Esto significa que el 97.7% de la luz visible pasa a través de una capa de grafeno, siendo transparente a la vista. El aumento del número de capas de grafeno hace que disminuya de manera ligera la transparencia, pero pese a esto, sigue siendo considerablemente alta. Por ejemplo, una capa doble de grafeno absorberá alrededor del 4.6% de la luz visible. El grafeno cuenta con transparencia isotrópica, lo que significa que es la misma en todas las direcciones del plano. Esta característica es importante para aplicaciones ópticas que requieren una transmisión de luz uniforme.

La alta transparencia y conductividad del grafeno lo hacen ideal para su uso en pantallas táctiles y transparentes, incluyendo dispositivos móviles y pantallas flexibles cuya aplicación se estudiará posteriormente en este documento.

Otra de las aplicaciones que se estudiarán del grafeno, es el uso como electrodo transparente en celdas solares, mejorando la eficiencia al permitir una mayor transmisión de luz hacia las capas activas del dispositivo.

Gracias a este material se logran elaborar ventanas inteligentes que pueden ajustar su transparencia y opacidad beneficiándose del uso del grafeno debido a su alta transparencia y excelentes propiedades eléctricas.

Los sensores que requieren la detección de luz o la transmisión de señales ópticas pueden utilizar grafeno debido a su baja absorción de luz y alta sensibilidad.

Factores que afectan a la transparencia del grafeno.

La presencia de defectos, impurezas y ondulaciones en la estructura del grafeno puede afectar su transparencia. Es importante la síntesis de grafeno de alta calidad para lograr maximizar su transparencia óptica. Aunque el grafeno multicapa sigue siendo bastante transparente, cada capa adicional incrementa la absorción de luz, como se ha comentado con anterioridad. Por ello, las aplicaciones que requieren la máxima transparencia suelen utilizar grafeno monocapa. El método utilizado para sintetizar el grafeno (como la exfoliación mecánica, deposición química de vapor, etc.) puede influir en su transparencia debido a variaciones en la calidad y uniformidad del material.

Mejoras:

La investigación continúa buscando métodos más eficientes y económicos para sintetizar grafeno de alta calidad y alta transparencia, como la mejora en las técnicas de deposición química de vapor (CVD).

Se están explorando nuevas aplicaciones basadas en la transparencia del grafeno, como lentes ópticas avanzadas, dispositivos de realidad aumentada y materiales de camuflaje óptico.

En resumen, la transparencia del grafeno, junto con su alta conductividad y flexibilidad, lo convierte en un material extremadamente atractivo para una amplia gama de aplicaciones tecnológicas avanzadas. Su capacidad para transmitir la mayoría de la luz visible mientras mantiene sus propiedades eléctricas excepcionales es fundamental para su uso en dispositivos electrónicos y ópticos innovadores.

Tabla de diferencias de transparencia entre el grafeno y otros materiales:

Material	Transparencia (%)	Espesor (nm)
Grafeno (Monocapa)	97.7	0.34
Óxido de Indio y Estaño (ITO)	80-90	100-200
PolietilenoTereftalato (PET)	90	100
Vidrio	90	1000
Polycarbonato	88-90	1000

Silicio (Monocristalino)	60	525
Óxido de Zinc (ZnO)	85-90	100-200

Tabla 4. Transparencia de distintos materiales.

La tabla compara la transparencia y el espesor de varios materiales. El grafeno (monocapa) destaca por su altísima transparencia (97.7%) y bajísimo espesor (0.34 nm), lo que lo hace ideal para aplicaciones electrónicas y ópticas como pantallas y células solares. El ITO y el ZnO son también materiales conductores y transparentes, aunque son más gruesos (100-200 nm) y menos transparentes que el grafeno. Materiales como el vidrio y el policarbonato son transparentes (~90%) pero significativamente más gruesos (1000 nm), mientras que el silicio es más grueso (525 nm) y menos transparente (60%), aunque sigue siendo clave en semiconductores y células solares.

3. El grafeno y sus derivados.

3.1. El grafeno.

Este material presenta propiedades únicas, como el efecto Hall cuántico, una muy alta movilidad de electrones, excelente conductividad eléctrica, una gran relación superficie-volumen, lo que le permite absorber una gran cantidad de biomoléculas aromáticas mediante apilamiento π - π , propiedades ópticas ajustables y alta resistencia mecánica, lo que lo convierte en un nanomaterial ideal para posibles aplicaciones en campos médicos y biológicos como biosensor. Se ha utilizado para la detección de diferentes variedades de biomoléculas como ácido desoxirribonucleico (ADN), anticuerpos, enzimas, aptámeros, etc.(Shahdeo et al., 2020)

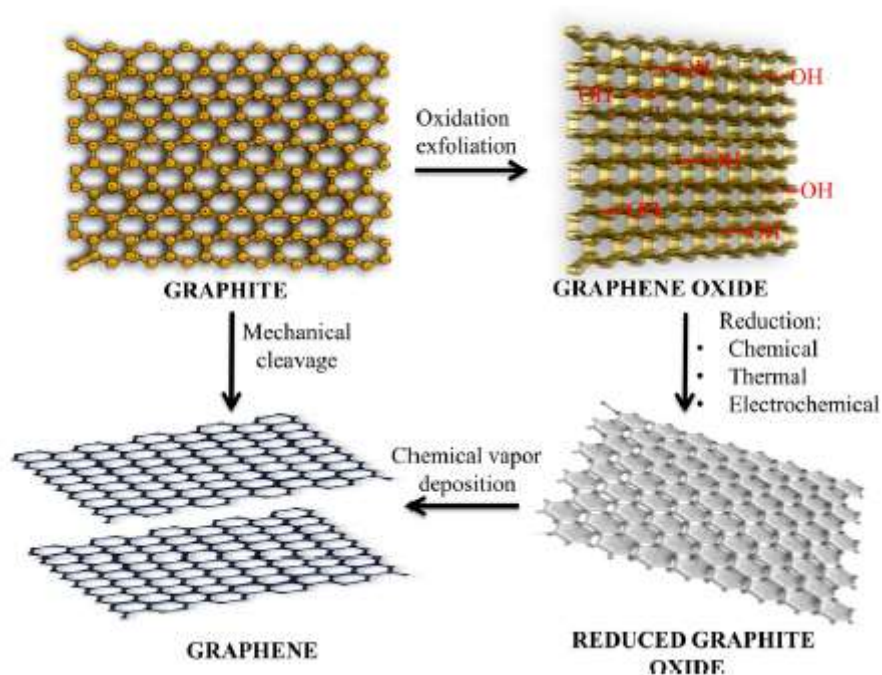


Imagen 2. Síntesis de los distintos tipos de grafeno.

La imagen muestra diferentes procesos para obtener grafeno y sus derivados a partir del grafito. El proceso se divide en varios pasos:

- Del grafito al óxido de grafeno: Mediante oxidación y exfoliación, el grafito se transforma en óxido de grafeno, donde las capas de grafeno se separan y se introducen grupos funcionales como el OH (hidroxilos), haciéndolo hidrofílico y más fácil de manipular químicamente.

- Del óxido de grafeno al grafeno reducido: El óxido de grafeno puede ser reducido (eliminando oxígeno) a través de procesos químicos, térmicos o electroquímicos para obtener óxido de grafeno reducido, que tiene propiedades similares al grafeno, pero con algunos defectos.
- Grafeno a partir de exfoliación mecánica: El grafeno puro se puede obtener directamente del grafito mediante exfoliación mecánica, un proceso físico que separa las capas de grafeno.
- Deposición química de vapor: También se puede obtener grafeno mediante deposición química de vapor, un proceso que permite formar grafeno de alta calidad sobre un sustrato adecuado.

3.2. Óxido de grafeno (GO).

El óxido de grafeno (GO), un nanomaterial también conocido como ácido grafítico, pertenece a la superfamilia del grafeno y contiene varios grupos funcionales de oxígeno reactivo, como el grupo epoxi, el grupo hidroxilo y el grupo carboxilo, que resultan en un abultamiento del plano. La modificación del GO con diferentes grupos funcionales tiene un impacto en las propiedades del material, lo que lleva a su aplicación en el campo de la teranóstica. Se ha informado que el espaciado entre las capas es casi el doble que el del grafeno normal (7Å), y debido a este aumento en el espacio interplanar, se pueden observar capas de agua entre las capas de GO, y se hidrata inmediatamente al sumergirse en agua. Además del agua, los solventes polares como el alcohol también se incorporan fácilmente entre las capas. En términos de conductividad eléctrica, el GO actúa como un aislante debido a la interrupción de la red sp². Sin embargo, la presencia de grupos que contienen oxígeno lo hace térmicamente inestable. El GO, debido a sus propiedades únicas, como la capacidad de dispersión en medio acuoso y la gran superficie, se ha utilizado en diferentes aplicaciones biológicas. Se ha utilizado en el diagnóstico y tratamiento en etapas tempranas de varias enfermedades, ya que se puede utilizar para la detección de diferentes analitos objetivo, como proteínas, ADN, pesticidas y microbios (Shahdeo et al., 2020).

3.3. Óxido de grafeno reducido (rGO).

El óxido de grafeno reducido (rGO) es una forma alternativa de GO que ha sido procesada por varios métodos, incluidos métodos químicos, térmicos, etc., para minimizar la cantidad de oxígeno, ya que el contenido de oxígeno hace que el GO sea más inestable. En su estado oxidado habitual, el GO muestra una sensibilidad reducida debido a los grupos funcionales de oxígeno, lo que lo hace eléctricamente aislante y no ideal para la fabricación de un sensor basado en la conductancia. Sin embargo, la reducción del GO mediante métodos

químicos o térmicos, como vapor de hidrato de hidrazina, sulfuro de hidrógeno, hidroquinona, dimetilhidrazina, NaBH_4 y polvo de aluminio, puede restaurar la conductividad varias veces al eliminar el oxígeno y restaurar los átomos de carbono aromático con doble enlace. Este método no convierte el GO nuevamente en grafeno en su forma pura, ya que al menos quedan algunos grupos de oxígeno incluso después de la exposición química y térmica. Por lo tanto, el rGO muestra alta conductividad, estabilidad y la presencia de sitios defectuosos que son químicamente activos, lo que lo convierte en un candidato potencial para su aplicación como material activo en biosensores. (Shahdeo et al., 2020)

3.4. Puntos cuánticos de grafeno (GQDs).

Los puntos cuánticos de grafeno son una clase relativamente nueva de material, que se deriva tanto de puntos de carbono (CD) como de grafeno. Tienen propiedades químicas, estructurales, eléctricas y ópticas ajustables extraordinarias, como la fotoluminiscencia y la electroquimioluminiscencia. Debido a sus propiedades novedosas, los GQDs se utilizan para la fabricación de sensores altamente sensibles. Los GQDs se sintetizan mediante varios métodos, como la nanolitografía, la oxidación ácida, los métodos hidrotermales o solvotermales, la sonicación asistida, la oxidación selectiva por plasma y la técnica de reacción foto-Fenton. A diferencia del grafeno, que se utiliza en transistores de efecto de campo (FET), los GQDs se están utilizando en sensores de carga hechos de transistores de un solo electrón (SET). También se utilizan para la detección de presión y humedad. Los GQDs también se han utilizado para el desarrollo de sensores basados en fotoluminiscencia. Los colores de fotoluminiscencia más comunes observados en los GQDs son el azul y el verde. Los biosensores ópticos son uno de los sensores mejor establecidos para la detección de biomoléculas. Kermani et al. introdujeron un método de biosensado para la detección de ADN metiltransferasa, que es crucial para las actividades biológicas, ya que la expresión anormal de esta enzima puede llevar al cáncer (Shahdeo et al., 2020).

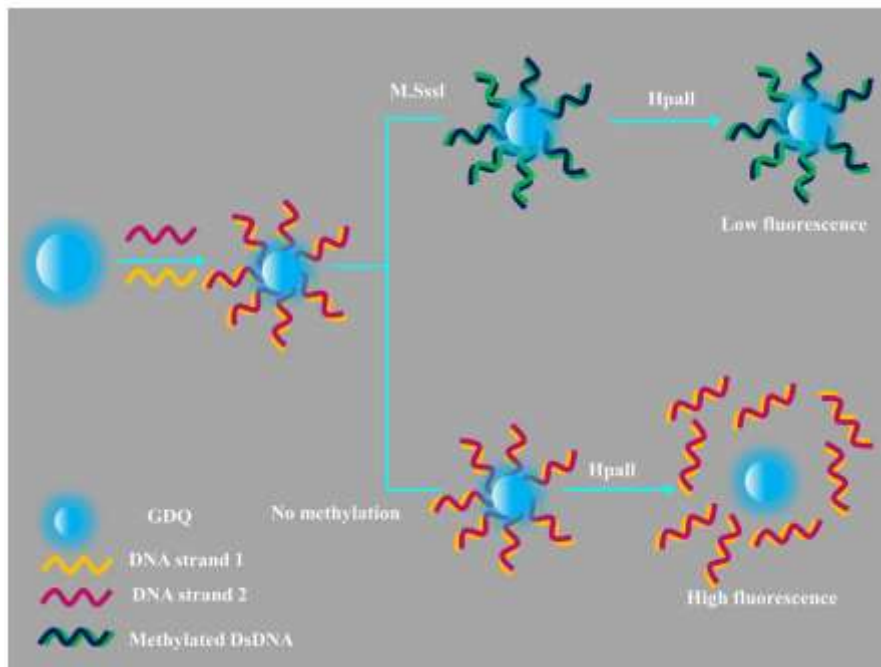


Imagen 3. Detección de la actividad de la enzima metil transferasa utilizando puntos cuánticos de grafeno.

La imagen muestra un esquema para la detección de la actividad de la enzima metil transferasa usando puntos cuánticos de grafeno (GDQ) basados en anisotropía de fluorescencia. El proceso involucra dos cadenas de ADN (strand 1 y strand 2). En ausencia de metilación, hay baja fluorescencia (lo que indica poca o ninguna actividad enzimática). Sin embargo, cuando se produce la metilación en la cadena de ADN (mediada por la enzima M.SssI), se observa una mayor fluorescencia, lo que indica una mayor actividad enzimática. La enzima HpaII también juega un rol en el proceso de corte, lo que afecta la fluorescencia detectada. En resumen, el método se utiliza para monitorear la metilación del ADN a través de cambios en la fluorescencia.

4. Producción del grafeno.

Existen diversos métodos para la producción del grafeno, cada uno de ellos con sus ventajas y desventajas en cuanto a costes, calidad y escalabilidad. Los métodos más comunes de producción de grafeno son los siguientes:

4.1. Exfoliación mecánica.

Este es el método más conocido y el que se usó inicialmente para descubrir el grafeno. Consiste en despegar capas de grafito utilizando una cinta adhesiva. Una vez despegadas dichas capas se transfieren a un sustrato adecuado como una oblea de silicio o vidrio para su caracterización y uso posterior. Aunque es un método simple y barato, produce grafeno de alta calidad, pero no es adecuado para la producción en masa (Rudrapati, n.d.).

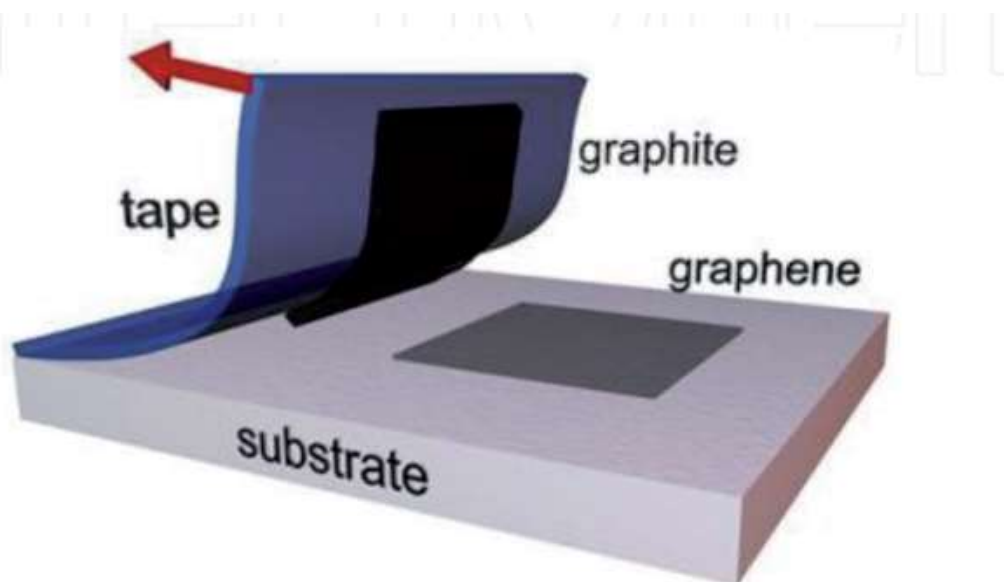


Imagen 4. Exfoliación mecánica grafeno.

La imagen muestra el proceso de exfoliación mecánica, usado para obtener grafeno. Se aplica cinta adhesiva al grafito, que tiene múltiples capas de grafeno. Al despegar la cinta, algunas capas delgadas de grafeno se adhieren a un sustrato (como silicio o vidrio). Este método es sencillo y fue crucial para el descubrimiento del grafeno, aunque no es ideal para producir grandes cantidades.

4.2. Exfoliación química.

En este método, el grafito se oxida mediante la utilización de ácidos fuertes para producir óxido de grafeno, que luego se dispersa en agua u otros solventes. El óxido de grafeno se exfolia mediante el uso de ultrasonidos o

agitación mecánica y se reduce posteriormente para obtener grafeno. Este proceso permite la producción de grandes cantidades de grafeno, pero la calidad puede ser menor debido a defectos y residuos de oxígeno (Rudrapati, n.d.).

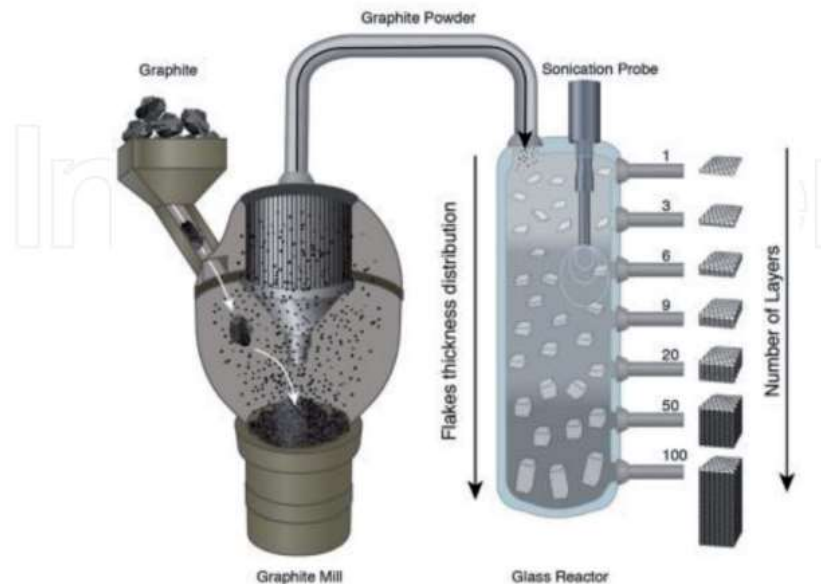


Imagen 5. Exfoliación química.

La imagen representa el proceso de exfoliación en fase líquida o exfoliación química, uno de los métodos para obtener grafeno a partir de grafito. Este proceso implica el uso de solventes y ultrasonido para descomponer las capas de grafito en hojas de grafeno más delgadas. Las partes representadas cumplen las siguientes funciones:

Molienda de grafito (Graphite Mill): El grafito en forma sólida se introduce en una trituradora o molino de grafito, donde se reduce a partículas más pequeñas en forma de polvo.

Polvo de grafito (Graphite Powder): El grafito molido se transfiere a un reactor, en este caso representado por un recipiente de vidrio (Glass Reactor). Este polvo de grafito es el material de partida para el proceso de exfoliación.

Sonda de sonicación (Sonication Probe): Una sonda de ultrasonido se introduce en el reactor de vidrio. Las ondas ultrasónicas generan vibraciones de alta frecuencia en el líquido, lo que provoca que las capas del grafito se separen y exfolien en láminas de grafeno. Este proceso ocurre debido a la cavitación inducida por el ultrasonido, que genera burbujas en el solvente, rompiendo las capas del grafito.

Distribución del grosor de las hojuelas (Flakes thickness distribution): A medida que las partículas de grafito se someten al proceso de sonicación, las capas más delgadas de grafeno se separan. La imagen muestra cómo se van obteniendo distintas capas de grafeno con diferentes espesores, que van desde 1 capa (monocapa de grafeno) hasta 100 capas. La cantidad de capas que se obtienen depende de la duración y la intensidad de la sonicación.

Número de capas (Number of Layers): Se observa una progresión en la exfoliación del grafito en función del número de capas. La exfoliación ideal para obtener grafeno consiste en obtener entre 1 y 3 capas, mientras que, si se obtienen más de 20 capas, se considera que el material se acerca más a un comportamiento similar al del grafito.

4.3. Depósito de vapor químico (CVD).

Este es uno de los métodos más utilizados para la producción a gran escala de grafeno. Consiste en descomponer un gas que contiene carbono, como el metano, en una superficie de metal (sustrato), generalmente cobre. Los átomos de carbono tras el calentamiento del sustrato se depositan en la superficie del metal, formando una capa de grafeno. Este método produce grafeno de alta calidad y es adecuado para aplicaciones industriales (Rudrapati, n.d.).

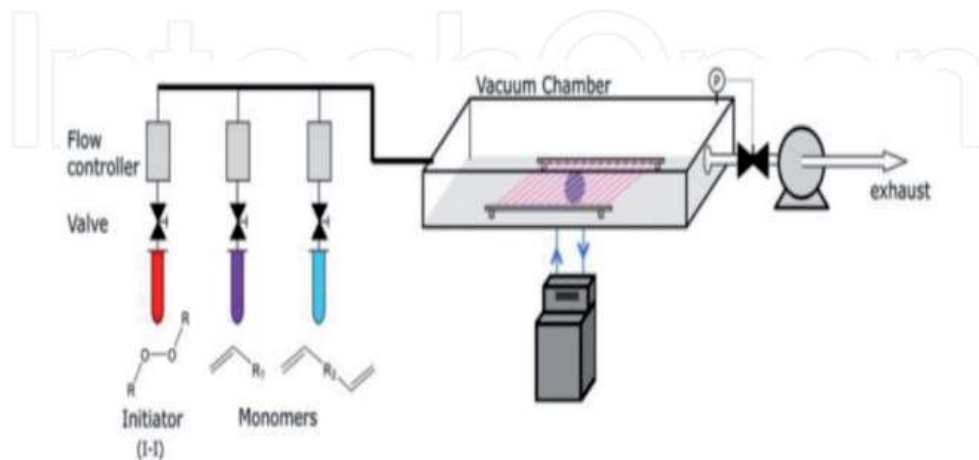


Imagen 6. Representación método CVD.

La imagen muestra un diagrama esquemático de un proceso de Deposición Química de Vapor (CVD), que se utiliza para la producción de grafeno a gran escala. El proceso se basa en la deposición de un catalizador metálico sobre un sustrato, como níquel o cobre, seguido de la introducción de una mezcla que contiene carbono en una cámara de reacción.

En el diagrama aparece un controlador de flujo y válvulas donde los gases o reactivos necesarios para el proceso se controlan a través de válvulas que regulan su flujo en cantidades específicas hacia la cámara de reacción.

El iniciador (I_1) y monómeros (R_1, R_2, R_3) son los gases que se introducen en el sistema. El iniciador probablemente se utiliza para empezar la reacción química que conduce a la formación de grafeno, mientras que los monómeros proporcionan las fuentes de carbono necesarias para crear las capas de grafeno. En la cámara de vacío ocurre la deposición del grafeno. La cámara está al vacío o en condiciones controladas de baja presión, lo que facilita la reacción. El sustrato, en el que se depositará el grafeno, está dentro de esta cámara.

Durante la etapa de reacción el carbono, contenido en los gases que se inyectan en la cámara de vacío, interactúa con el sustrato recubierto con un catalizador metálico, como níquel o cobre. A través de la deposición química de vapor, se forma una capa de grafeno sobre el sustrato. Los subproductos gaseosos de la reacción, que ya no son útiles, son eliminados a través de un sistema de escape al final de la cámara.

4.4. Método de Hummers.

Es una técnica de oxidación del grafito para producir óxido de grafeno, que luego puede ser reducido para obtener grafeno. Al grafito, se le añade permanganato de potasio que es el encargado de la oxidación del grafito y se deja reaccionar la mezcla durante varias horas. Finalmente se añade agua destilada y peróxido de hidrógeno y se filtra la mezcla resultante. Este método es eficiente para la producción en grandes cantidades, pero el óxido de grafeno producido puede contener defectos que afectan la calidad del grafeno resultante (Zaaba, n.d.).

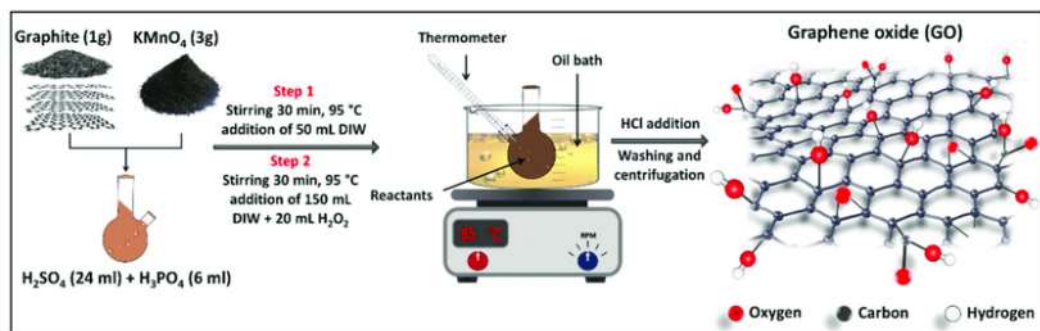


Imagen 7. Método de hummers.

La imagen ilustra el proceso de síntesis del óxido de grafeno (GO) mediante el método de Hummers, un procedimiento químico utilizado para oxidar el grafito y generar óxido de grafeno. El proceso comienza con la mezcla de grafito con permanganato de potasio ($KMnO_4$), que actúa como agente oxidante, y una solución de ácidos fuertes (ácido sulfúrico H_2SO_4 y ácido fosfórico H_3PO_4).

Etapas del proceso:

En la primera etapa, la mezcla de grafito y permanganato de potasio se calienta a 95 °C durante 30 minutos, lo que da inicio a la oxidación del grafito. Durante este tiempo, se añaden pequeñas cantidades de agua desionizada para facilitar la reacción. Este proceso provoca la separación de las capas de grafeno en el grafito, permitiendo que los átomos de oxígeno se introduzcan en la estructura, lo que genera grupos funcionales oxigenados (hidroxilos, epóxidos, etc.).

En la segunda etapa, se repite el calentamiento a 95 °C durante otros 30 minutos, añadiendo más agua desionizada y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que neutraliza el exceso de permanganato de potasio y completa la oxidación.

Después de la oxidación, se agrega ácido clorhídrico (HCl) para eliminar los residuos metálicos, seguido de un proceso de lavado y centrifugación para purificar el óxido de grafeno.

Como resultado se obtiene óxido de grafeno que contiene grupos oxigenados distribuidos por su estructura, modificando las propiedades del grafeno logrando que este sea más soluble en el agua.

4.5. Método de reducción térmica.

La reducción térmica del óxido de grafeno consiste en calentar el óxido de grafeno seco a altas temperaturas en una atmósfera controlada para reducir su contenido de oxígeno, obteniendo óxido de grafeno reducido (rGO). Esta técnica es complementaria a la exfoliación química y al método de Hummers, ya que puede mejorar las propiedades del material resultante, recuperando parcialmente la conductividad eléctrica y mejorando la calidad estructural. Sin embargo, no produce grafeno puro, sino una forma reducida que aún presenta algunos defectos y grupos de oxígeno residuales(Le et al., 2018).

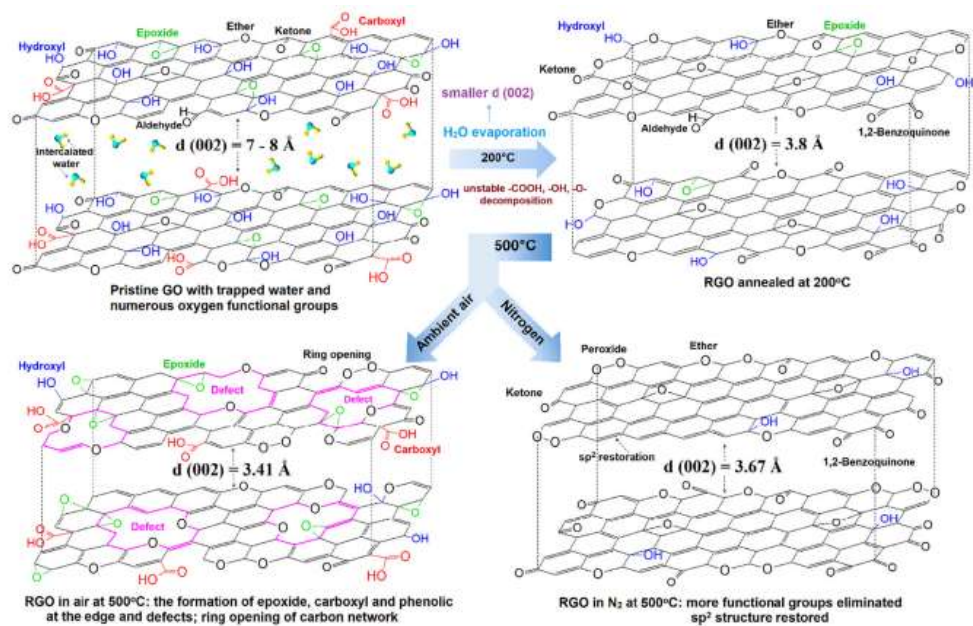


Imagen 8. Método reducción térmica ante distintos escenarios.

La imagen ilustra el proceso de reducción térmica del óxido de grafeno (GO) a óxido de grafeno reducido (rGO) bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósfera (aire o nitrógeno).

GO inicial (parte superior izquierda):

El óxido de grafeno inicial contiene diversos grupos funcionales oxigenados, como epóxidos, hidroxilos, cetonas, y carboxilos. También hay agua atrapada en la estructura. La distancia entre capas de GO es grande ($d(002) = 7.8 \text{ \AA}$) debido a la presencia de estos grupos oxigenados y agua.

Reducción a 200°C (parte superior derecha):

A esta temperatura, la mayor parte del agua atrapada se evapora y algunos grupos funcionales inestables, como los carboxilos ($-\text{COOH}$) y los hidroxilos ($-\text{OH}$), comienzan a descomponerse. La distancia entre las capas se reduce ($d(002) = 3.8 \text{ \AA}$) debido a la pérdida de grupos oxigenados y agua.

Reducción a 500°C en aire (parte inferior izquierda):

A esta temperatura, en una atmósfera de aire, se forman epóxidos, carboxilos y grupos fenólicos en los defectos y bordes de la estructura. Se produce la apertura de anillos en la red de carbono, lo que genera más defectos en la estructura. La distancia entre las capas se reduce aún más ($d(002) = 3.41 \text{ \AA}$), lo que refleja una mayor eliminación de oxígeno, aunque algunos grupos oxigenados permanecen.

Reducción a 500°C en atmósfera de nitrógeno (parte inferior derecha):

En una atmósfera de nitrógeno (N_2), más grupos funcionales oxigenados son eliminados, lo que restaura parcialmente la estructura sp^2 del grafeno. La distancia entre capas disminuye aún más ($d(002) = 3.67 \text{ \AA}$) y se observan menos defectos y grupos oxigenados que en la reducción en aire.

Como conclusión la imagen muestra que la reducción térmica es más eficiente en atmósfera de nitrógeno, donde se eliminan más grupos funcionales oxigenados y se restaura en mayor medida la estructura de grafeno con enlaces sp^2 . El proceso de reducción térmica transforma el óxido de grafeno (GO) en óxido de grafeno reducido (rGO), mejorando sus propiedades eléctricas y estructurales, aunque el nivel de reducción depende de las condiciones de temperatura y atmósfera.

4.6. Exfoliación electroquímica.

Utiliza procesos electroquímicos para exfoliar el grafito en grafeno. Se utiliza una célula electroquímica que contiene 2 electrodos, llenando la misma con un electrolito adecuado y aplicando voltaje produciéndose la oxidación del grafito en el ánodo. Las láminas exfoliadas se dispersan en el electrolito y posteriormente se filtran, lavan y secan para ser utilizadas en diversas aplicaciones. Este método puede ser controlado con precisión y es adecuado para la producción de grafeno en suspensiones (Yu et al., 2015).

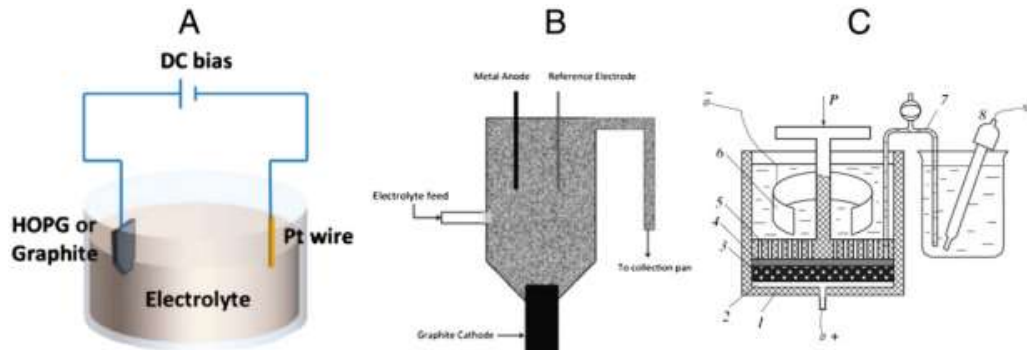


Imagen 9. Exfoliación electroquímica grafito mediante tres métodos.

Ilustración A. Esquema de una configuración típica para la exfoliación electroquímica del grafito:

El material que se exfoliará puede ser grafito o grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). La solución en la que se sumergen los electrodos y que facilita la transferencia de iones necesarios para la exfoliación se denomina electrolito. Además, se añade un alambre de Pt que actúa como el contraelectrodo, necesario para cerrar el circuito y permitir el flujo de corriente. Se aplica un voltaje para inducir la reacción electroquímica, que facilita la separación de las capas de grafeno en el grafito.

Ilustración B. Configuración novedosa para exfoliación electroquímica continua:

Este sistema está diseñado para exfoliación continua, facilitando la producción a mayor escala. El electrodo positivo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación es un ánodo metálico. Se utiliza un electrodo de referencia que permite controlar y medir el potencial aplicado en la celda para mayor precisión. Se alimenta el electrolito de manera continua, manteniendo la reacción en marcha. Se utiliza el grafito como cátodo, y las capas de grafeno se desprenden y se transportan para su recolección.

Ilustración C. Nuevo diseño para el tratamiento electroquímico de polvos de grafito:

Este esquema muestra un sistema más complejo para el tratamiento electroquímico de polvos de grafito. Se emplea una caja de teflón (1) que es un contenedor resistente que alberga los componentes de la celda. Se utiliza un terminal de corriente de Pt (2) que actúa como punto de contacto para la entrada de corriente eléctrica. Además, el ánodo de suspensión de grafito (3) contiene el material a exfoliar. El diafragma de tela de propileno (4) funciona como una barrera que separa las partes de la celda, pero permite el flujo de iones. Existe un pistón de teflón perforado (5) que permite ajustar la presión dentro del sistema. Como cátodo (6) se emplea un electrodo de platino y hay un sello electrolítico (7) asegurando el aislamiento entre las diferentes partes de la celda. La última parte es el electrodo de referencia (8) que asegura el control y la medición precisa del potencial aplicado.

Comparativa de Métodos de Producción de Grafeno.

Método empleado	Coste	Calidad	Escalabilidad	AplicaciónTípica
Exfoliación Mecánica	Bajo	Muy Alta	Baja	Investigación y aplicaciones prototipo
Exfoliación Química	Moderado	Media	Alta	Producción a gran escala, electrónica flexible
Depósito de Vapor Químico (CVD)	Alto	Alta	Muy Alta	Electrónica, sensores, dispositivos ópticos

Método de Hummers	Moderado	Media-Baja	Alta	Revestimientos, compuestos
Reducción Térmica	Moderado-Alto	Media	Media-Alta	Electrónica, revestimientos
Exfoliación Electroquímica	Moderado	Media-Alta	Media-Alta	Energía, dispositivos de almacenamiento

Tabla 5. Comparativa distintos métodos obtención de grafeno.

La tabla muestra una comparativa de diferentes métodos para la obtención de grafeno, destacando factores como el coste, la calidad del material producido, la escalabilidad del proceso, y las aplicaciones típicas de cada técnica.

La exfoliación mecánica es un método de bajo coste que produce grafeno de muy alta calidad, pero su principal desventaja es la baja escalabilidad, lo que dificulta su uso para producción en masa. Por ello, este método se utiliza principalmente en investigación y para el desarrollo de prototipos donde la calidad del material es primordial.

Por otro lado, la exfoliación química tiene un coste moderado y produce grafeno de calidad media, aunque destaca por ser un método altamente escalable, lo que lo hace ideal para la producción a gran escala. Debido a esto, es ampliamente utilizado en aplicaciones como la electrónica flexible, donde la calidad del grafeno no necesita ser tan alta como en contextos de investigación.

El depósito de vapor químico (CVD), aunque costoso, es capaz de producir grafeno de alta calidad con una muy alta escalabilidad. Esto lo convierte en la opción preferida para aplicaciones industriales en áreas como la electrónica, sensores y dispositivos ópticos, donde se requiere grafeno de calidad superior.

El método de Hummers es otro procedimiento de coste moderado, aunque la calidad del grafeno que produce es relativamente baja debido a posibles impurezas. A pesar de esto, su alta escalabilidad lo hace útil para aplicaciones donde la calidad no es tan crítica, como en revestimientos y materiales compuestos.

La reducción térmica tiene un coste moderado a alto y produce grafeno de calidad media. Este método es considerado de escalabilidad media-alta, lo que lo hace apto para su uso en la industria, principalmente en aplicaciones electrónicas y revestimientos.

Por último, la exfoliación electroquímica tiene un coste moderado y genera grafeno de calidad media-alta. Este proceso ofrece una escalabilidad media-

alta, lo que lo convierte en una opción atractiva para aplicaciones en el campo de la energía y dispositivos de almacenamiento, como baterías y supercondensadores.

En resumen, la elección del método de obtención de grafeno depende del equilibrio entre el coste, la calidad del material producido y la escalabilidad necesaria para la aplicación específica. Mientras que la exfoliación mecánica es ideal para investigación debido a la alta calidad del grafeno que produce, el CVD es preferido en aplicaciones industriales donde se requiere grafeno de alta calidad a gran escala. Otros métodos, como la exfoliación química o la exfoliación electroquímica, se utilizan para aplicaciones más prácticas y escalables en campos como la electrónica y la energía.

Aplicaciones del grafeno en la ingeniería.

En las próximas páginas de este tfg desarrollaremos las distintas aplicaciones del grafeno a la ingeniería.

El grafeno tiene multitud de aplicaciones en la rama de la electrónica. A continuación, estudiaremos algunas de las más importantes.

5. Transistores de Alta Velocidad:

Los transistores originalmente de silicio han pasado a un segundo plano tras la irrupción del grafeno en este campo de la fabricación de componentes electrónicos. El rendimiento que se logra a través de la utilización de transistores de grafeno es mayor que el que se logra con los transistores de silicio dadas las altas capacidades del grafeno.

En la década de los años ochenta se investigó la utilización de otros materiales como el arseniuro de galio como sustitutivo del silicio. Estas investigaciones no se materializaron finalmente y el silicio fue el material que continuó siendo el dominante en la tecnología de dispositivos de alta velocidad con el desarrollo de dispositivos como los transistores HEMT (High Electron Mobility Transistor) utilizando el nitruro de galio o el HEMT (Heterojunction Bipolar Transistor) utilizando el Silicio de Germanio (Schwierz, 2010).

Los semiconductores se pueden dividir en dispositivos de lógica digital o dispositivos de radiofrecuencia en función de sus aplicaciones. En aplicaciones de lógica digital se ha reducido el tamaño de los MOSFET hasta incluir en un solo procesador dos mil millones de estos con longitudes de puerta de 30nm. La reducción del tamaño de los MOSFET está alcanzando su límite y por ello se han empezado a implementar nuevos materiales. Para la electrónica de radiofrecuencia ya se emplean desde hace 2 décadas transistores de alta movilidad electrónica que emplean distintos tipos de materiales para mejorar las propiedades de los mismos, gracias al impulso de la inversión en avances militares.

El grafeno, por lo tanto, tiene un gran potencial principalmente en aplicaciones de radiofrecuencia gracias a sus propiedades de transporte de portadores y a su estructura bidimensional.

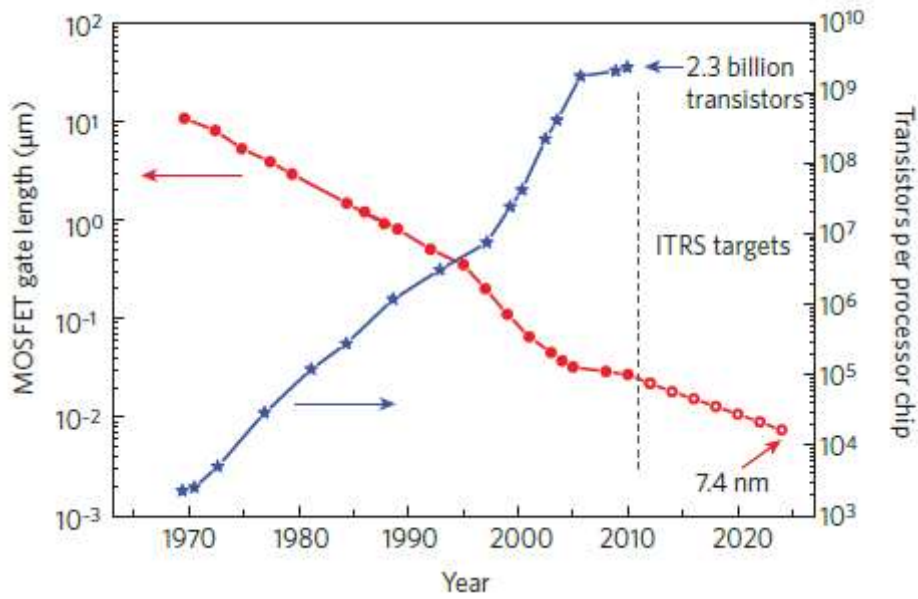


Imagen 10. Evolución de la longitud de puerta de los MOSFET.

En la figura anterior se observa la longitud de la puerta de los MOSFET en circuitos integrados de producción (en rojo) y el número de transistores por procesador (en azul). Los círculos rojos rellenos corresponden con la longitud de la puerta de los MOSFET mientras que los círculos rojos sin relleno corresponden con los objetivos ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), es decir disminuye la longitud de la puerta siguiendo los objetivos marcados para la industria de los semiconductores. Podemos observar que el tamaño de la puerta se ha ido reduciendo a lo largo de los años mientras que la corriente de drenaje ha ido aumentando a lo largo de los años.

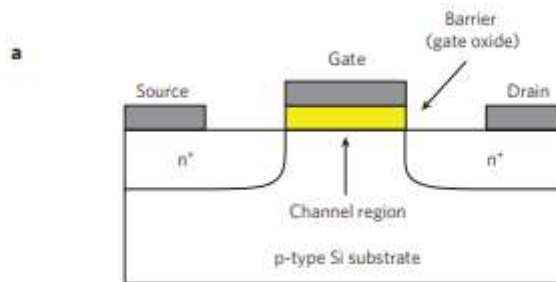


Imagen 11. Estructura del MOSFET

La imagen representa la estructura de un MOSFET de canal n, un tipo de transistor ampliamente utilizado en la electrónica. En esta estructura, la corriente fluye desde la fuente, que es una región dopada con material tipo n⁺ (muy dopado con impurezas de tipo n), hacia el drenaje, que también está dopado con material tipo n⁺. La puerta es el terminal que controla el flujo de corriente entre la fuente y el drenaje, y está separada del canal por una capa

de óxido que actúa como aislante, denominada barrera o óxido de puerta. Esta capa dieléctrica, generalmente de óxido de silicio (SiO_2), es crucial para el funcionamiento del transistor, ya que aísla eléctricamente la puerta del canal.

Debajo de la puerta se encuentra la región del canal, que conecta la fuente con el drenaje. Esta región está formada por silicio tipo p, y cuando se aplica un voltaje positivo suficiente entre la puerta y la fuente, se induce un campo eléctrico que atrae electrones hacia la región del canal, formando una zona conductora entre la fuente y el drenaje. El sustrato de silicio tipo p forma la base del dispositivo y juega un papel importante en la creación del canal de inversión. Al aplicar un voltaje positivo a la puerta, se crea un canal de tipo n en esta región, lo que permite que los electrones fluyan entre la fuente y el drenaje.

El funcionamiento de este dispositivo se basa en que, cuando el voltaje aplicado en la puerta supera el voltaje umbral, se forma un canal conductor que permite el paso de corriente entre la fuente y el drenaje. Si el voltaje de la puerta es bajo o cero, el canal no se forma, y el transistor permanece en estado de "apagado", bloqueando el paso de corriente. Así, el MOSFET de canal n funciona como un interruptor controlado por el voltaje aplicado en la puerta, permitiendo el control eficiente de la corriente en circuitos electrónicos.

En la tecnología CMOS (semiconductores complementarios de óxido metálico), los MOSFET desempeñan un papel clave en la lógica digital debido a su capacidad para alternar de manera eficiente entre los estados encendido y apagado. Esta capacidad permite una baja disipación de energía estática, lo que ha hecho que los dispositivos CMOS superen a otras tecnologías lógicas. En los circuitos CMOS, los MOSFETs de canal n y p se combinan para realizar operaciones lógicas, con una alta relación entre las corrientes encendidas y apagadas (I_{on}/I_{off}) que garantiza un rendimiento óptimo en aplicaciones de lógica digital.

Por otro lado, en las aplicaciones de radiofrecuencia, los transistores no requieren necesariamente la capacidad de apagarse por completo. En estos casos, los FET operan en el estado encendido y amplifican señales pequeñas superpuestas a un voltaje de corriente continua aplicado entre la puerta y la fuente. El rendimiento en este contexto se evalúa utilizando la frecuencia de corte (f_T), que es la frecuencia más alta a la que un FET puede operar eficientemente. Para maximizar la frecuencia de corte, es esencial aumentar la transconductancia intrínseca (g_m) y reducir tanto la conductancia de drenaje (g_{ds}) como las capacitancias y resistencias asociadas (Schwierz, 2010).

5.1. Utilización del grafeno:

Actualmente, las técnicas más comunes para su preparación incluyen la exfoliación mecánica, el crecimiento sobre metales y la descomposición térmica de SiC, con potencial para la producción a escala industrial. Sin embargo, la exfoliación es más utilizada en laboratorios.

Una característica importante del grafeno es que, en su estado de gran área, no tiene banda prohibida, lo que impide que los dispositivos hechos de este material se apaguen, lo que lo hace inadecuado para aplicaciones lógicas convencionales. Sin embargo, la banda prohibida puede abrirse mediante tres métodos: restringiendo el grafeno para formar nanocintas, polarizando el grafeno bicapa o aplicando tensión. Las nanocintas de grafeno, tanto en geometrías armchair como zigzag, pueden tener una banda prohibida que depende de su ancho, pero su producción uniforme sigue siendo un desafío debido a los bordes irregulares y las variaciones de ancho.

La creación de nanocintas de grafeno con bordes bien definidos y estrechos es esencial para abrir una banda prohibida útil en dispositivos de efecto de campo, lo cual sigue siendo una limitación técnica con el equipo de procesamiento actual. Recientemente, se han logrado avances al producir nanocintas uniformes a partir de nanotubos de carbono desenrollados.

El grafeno puede abrir una banda prohibida de varias formas, como con nanocintas de grafeno, grafeno bicapa con un campo eléctrico perpendicular o aplicando tensión. Sin embargo, cada técnica tiene limitaciones. En las nanocintas, la banda prohibida aumenta, pero las bandas de valencia y conducción se vuelven parabólicas, lo que reduce la movilidad de los portadores de carga. En el grafeno bicapa, aplicar un campo eléctrico puede abrir una banda prohibida, pero el tamaño de esta depende de la intensidad del campo. Para el grafeno epitaxial de gran área, hay controversia sobre la existencia de una banda prohibida, ya que algunos estudios sugieren que es nula, mientras que otros indican una pequeña banda prohibida. Finalmente, aunque se ha propuesto aplicar tensión al grafeno de gran área para abrir una banda prohibida, esto requiere niveles de tensión muy altos (más del 20%), lo que es difícil de implementar en la práctica.

Aunque existen varias formas de abrir una banda prohibida en el grafeno, ninguna es actualmente viable para aplicaciones prácticas en el mundo real (Schwierz, 2010).

Tabla de las diferentes bandas prohibidas de los materiales:

Material	Banda Prohibida (eV)	Aplicaciones Principales
Grafeno	0	Alta frecuencia, sensores
Silicio (Si)	1.1	Electrónica convencional, transistores MOSFET
Arseniuro de Galio (GaAs)	1.43	Dispositivos de alta frecuencia, optoelectrónicos
Carburo de Silicio (SiC)	3.0	Electrónica de alta potencia y alta temperatura
Nitruro de Galio (GaN)	3.4	Alta potencia y alta frecuencia, LEDs

Tabla 6. Comparativa bandas prohibidas de los materiales.

La tabla muestra una comparación de las bandas prohibidas de varios materiales clave en la electrónica y sus respectivas aplicaciones principales. El grafeno, con una banda prohibida de 0 eV, es ideal para aplicaciones de alta frecuencia y sensores debido a su excelente movilidad electrónica. Por otro lado, el silicio, con una banda prohibida de 1.1 eV, sigue siendo el material predominante en la electrónica convencional, especialmente en los transistores MOSFET, utilizados en circuitos integrados y dispositivos lógicos.

El arseniuro de galio (GaAs), con una banda prohibida de 1.43 eV, se emplea principalmente en dispositivos de alta frecuencia y en tecnologías optoelectrónicas, como láseres y LEDs. El carburo de silicio (SiC), con una banda prohibida de 3.0 eV, es ampliamente utilizado en la electrónica de alta potencia y alta temperatura, lo que lo convierte en una opción ideal para aplicaciones de energía y en la industria automotriz. Finalmente, el nitruro de galio (GaN), con una banda prohibida de 3.4 eV, es un material clave para aplicaciones de alta potencia, alta frecuencia y para la fabricación de LEDs.

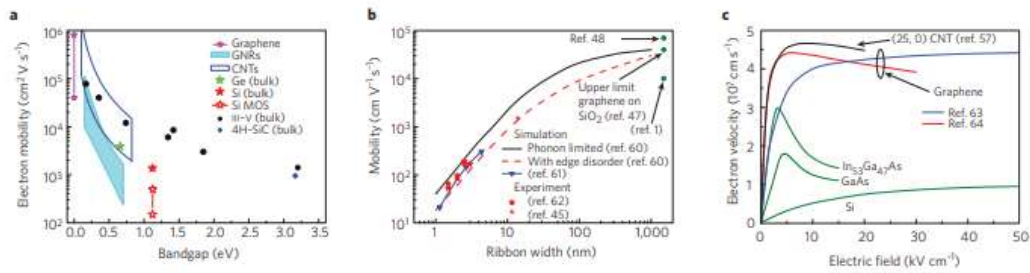


Imagen 12. Movilidad de electrones, de portadores y velocidad de deriva de distintos materiales.

Los tres gráficos comparan el transporte de portadores en grafeno con otros materiales:

Gráfico a: Muestra que el grafeno y los nanotubos de carbono, al tener banda prohibida nula o pequeña, tienen alta movilidad electrónica, mientras que en materiales con banda prohibida mayor, como el silicio, la movilidad es menor.

Gráfico b: La movilidad en nanocintas de grafeno aumenta con el ancho de las nanocintas. Las nanocintas más estrechas tienen menor movilidad debido al desorden en los bordes.

Gráfico c: El grafeno y los nanotubos de carbono alcanzan mayores velocidades electrónicas bajo campos eléctricos altos en comparación con semiconductores tradicionales como el silicio y GaAs.

5.2. Principales ventajas de la utilización del grafeno:

El grafeno destaca por su alta movilidad de portadores, con valores de entre 10,000 y 15,000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en grafeno exfoliado y hasta 200,000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en condiciones ideales. En grafeno epitaxial, la movilidad varía dependiendo de si se cultiva en la cara de silicio o carbono del SiC, siendo mayor en la cara de carbono ($\sim 5,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). A pesar de estas altas movilidades, el grafeno de gran área no tiene banda prohibida, lo que dificulta apagar dispositivos, una limitación para aplicaciones de tipo CMOS. Las nanocintas de grafeno, aunque pueden abrir una banda prohibida, presentan movilidades mucho más bajas, apoyando la teoría de que la movilidad disminuye a medida que se introduce una banda prohibida.

El transporte de portadores en FET modernos con puertas cortas implica campos eléctricos altos, lo que hace que la movilidad convencional sea menos relevante y la velocidad de saturación de los portadores se convierta en un parámetro clave. Simulaciones predicen que el grafeno y los nanotubos de carbono tienen velocidades de portadores de hasta $4 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$, superiores a las de semiconductores convencionales como GaAs y silicio. Sin embargo, aún no hay datos experimentales sobre el transporte a campo alto en

nanocintas o grafeno de gran área. Las mediciones de la movilidad en dispositivos de grafeno deben interpretarse con cuidado, ya que las técnicas utilizadas no siempre eliminan adecuadamente las resistencias en serie o consideran la capacitancia cuántica, lo que puede llevar a subestimaciones de la movilidad de efecto de campo (Schwierz, 2010).

5.3. Estado del arte de los transistores de grafeno:

Los transistores de grafeno han avanzado rápidamente desde 2004, especialmente con la introducción de puertas superiores, esenciales para aplicaciones prácticas. Los MOSFET de grafeno con puerta superior han sido fabricados usando grafeno exfoliado, crecido sobre metales o epitaxial, utilizando diferentes dieléctricos como SiO_2 , Al_2O_3 y HfO_2 . Sin embargo, estos transistores de grafeno de gran área no presentan una banda prohibida, lo que dificulta su apagado, afectando su utilidad en aplicaciones lógicas.

En cuando a las aplicaciones de radiofrecuencia se refiere, los MOSFET de grafeno han mostrado capacidades impresionantes con frecuencias de corte de hasta 100 GHz, superando los mejores MOSFET de silicio. Sin embargo, su comportamiento de saturación sigue siendo débil, lo que afecta el rendimiento en radiofrecuencia. A pesar de esto, los transistores de grafeno tienen un gran potencial en aplicaciones de radiofrecuencia debido a las altas movilidades que ofrece el grafeno de gran área, aunque la ausencia de saturación de corriente limita su rendimiento.

Para resolver el problema de la banda prohibida en aplicaciones lógicas, se han explorado las nanocintas de grafeno. Estas pueden abrir una banda prohibida y han mostrado relaciones de encendido/apagado de hasta 10^6 , pero enfrentan problemas como la necesidad de óxidos de puerta gruesos que requieren voltajes de conmutación más altos que los MOSFET de silicio convencionales. Además, el control preciso de los voltajes umbrales para lograr un funcionamiento CMOS completo aún no se ha logrado en transistores de nanocintas de grafeno.

Por otro lado, los MOSFET de grafeno bicapa también han sido investigados, mostrando mejoras en las relaciones de encendido/apagado en comparación con el grafeno sin banda prohibida, pero aún son insuficientes para aplicaciones lógicas. Un desafío adicional es la resistencia de contacto entre el metal y el canal de grafeno, que sigue siendo significativamente mayor que en los MOSFET de silicio.

Finalmente, la naturaleza bidimensional del grafeno permite escalar los MOSFET a longitudes de puerta más cortas, lo que lo convierte en un candidato prometedor para aplicaciones de alta velocidad, aunque el grafeno sin banda prohibida presenta limitaciones en aplicaciones lógicas (Schwierz, 2010).

5.4. Desafíos:

Los transistores de grafeno basados en el principio convencional de MOSFET enfrentan limitaciones, lo que ha llevado a explorar nuevos conceptos como los FET túnel y los FET de pseudospín de bicapa. Los FET túnel pueden controlar el túnel de banda a banda con un mejor apagado y pendientes subumbrales más pronunciadas, y los FET de pseudospín de bicapa permiten una operación lógica rápida y de bajo consumo al controlar la resistencia de túnel entre dos capas de grafeno(Schwierz, 2010).

6. Sensores:

Los sensores son dispositivos que se utilizan para detectar cambios o reacciones en los valores en un entorno físico y convierten esos cambios en señales que se pueden medir o interpretar. Estos dispositivos responden a entradas específicas del entorno como la temperatura, el caudal, la presión, la velocidad, entre otras, y generan una señal eléctrica, óptica o mecánica que identifica el cambio detectado que se produce.

Dentro de los sensores en los que se utiliza el grafeno se destacan las aplicaciones relacionadas con el ámbito de la salud. Podemos distinguir los biosensores de fluorescencia, los biosensores electroquímicos, los sensores basados en resonancia de plasmones superficiales, los sensores de espectroscopia raman mejorada en superficies, los sensores de gases y los sensores multifuncionales.

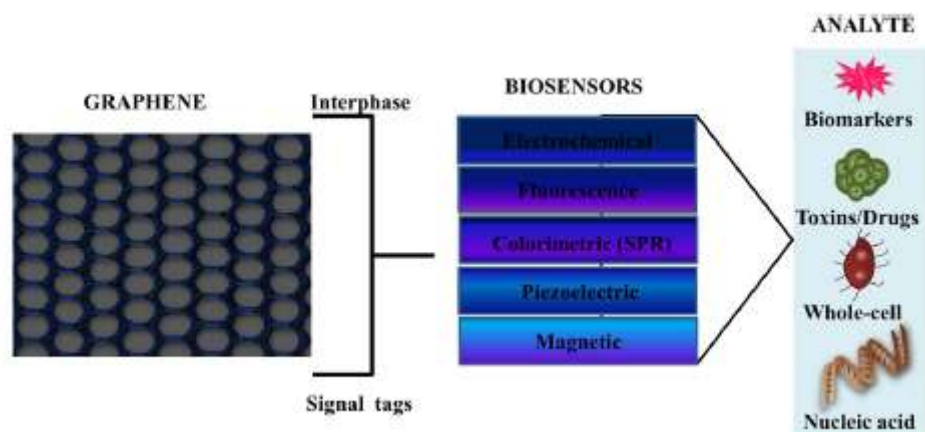


Imagen 13. Principales métodos de detección mediante biosensores de grafeno.

La imagen muestra un diagrama de flujo que explica los diferentes tipos de biosensores basados en grafeno y sus respectivos principios de detección. El grafeno, utilizado como material base, actúa como interfase en estos biosensores, permitiendo detectar analitos mediante diversas técnicas. Entre

los principios de detección representados se encuentran los métodos electroquímicos, de fluorescencia, colorimétricos (como la resonancia plasmónica de superficie, SPR), piezoeléctricos y magnéticos.

Estos biosensores se emplean para detectar una variedad de analitos, incluyendo biomarcadores de enfermedades, toxinas y drogas, células enteras y ácidos nucleicos como ADN y ARN.

Se distinguen tres partes principales dentro de los biosensores: un elemento de reconocimiento biológico, un transductor y un procesador de señales. El elemento de reconocimiento biológico es una sustancia orgánica o inorgánica que se une al objeto de medida y análisis; el transductor convierte la reacción química en una señal detectable y el procesador de señales amplifica y registra la señal para su representación. Según el tipo de transductor que utilicen se pueden categorizar en biosensores electroquímicos, biosensores ópticos, biosensores piezoeléctricos y biosensores térmicos.

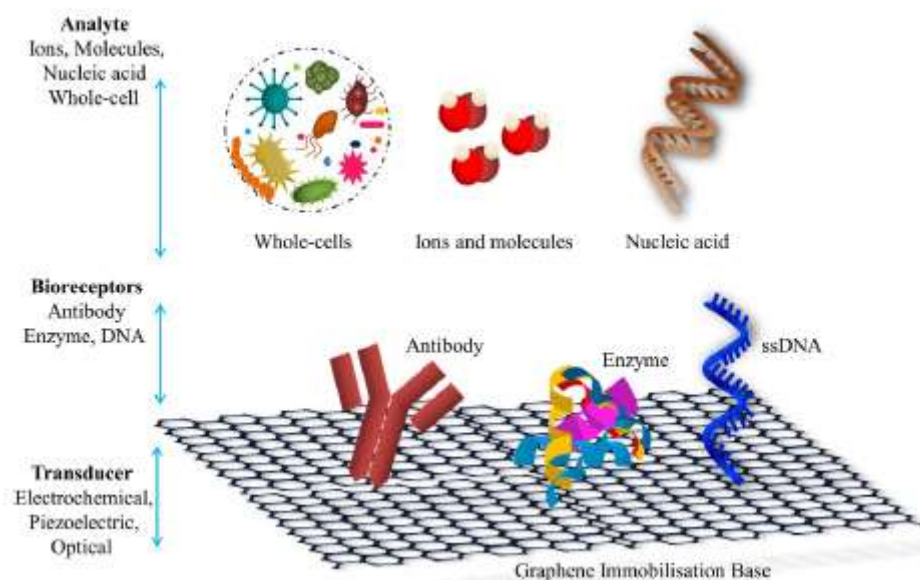


Imagen 14. Esquema de las partes principales de un biosensor.

La imagen representa un esquema de biosensores basados en grafeno, en los cuales anticuerpos, enzimas y ADN monocatenario (ssDNA), conocidos como bioreceptores, están inmovilizados en la superficie del grafeno. Estos bioreceptores permiten la detección de diferentes analitos, como células enteras, iones y moléculas, y ácidos nucleicos.

El grafeno actúa como una base de inmovilización para los bioreceptores, facilitando su interacción con los analitos objetivo. La detección se realiza a través de un transductor, que puede ser electroquímico, piezoeléctrico o óptico,

permitiendo que la interacción entre los bioreceptores y los analitos genere una señal detectable.

Los biosensores de grafeno tienen como ventaja principal la elevada sensibilidad respecto al resto de sensores de distintos materiales. Se han utilizado sensores de grafeno y sus derivados para la creación principalmente de biosensores en el ámbito de la salud, la detección de drogas y toxinas, el sector ambiental y el sector de la alimentación (Shahdeo et al., 2020).

Tabla de detección de los distintos analitos:

Analito detectado	Diseño del sensor	Material/electrodo sensor	Límite de detección
Glucosa	Sensor electroquímico	Grafeno-nanopartículas de cobre	0.5 μ M
Biomarcador de cáncer uPAR	Sensor electroquímico	Nanoláminas de FTO-Grafeno	4.8 fM
VIH, artritis, enfermedad cardiovascular	Sensor electroquímico	Grafeno-FET	10 fg/mL
Dopamina	Sensor electroquímico	Grafeno y PVP	0.2 nM
ADN	Campo magnético (Efecto Hall)	Grafeno-PMMA	10 pM
β -Amiloide	GO magnético/plasmónico	SERS	100 fg/mL
Lisozima	Au/PDDA-GO-Micrococcus lysodeikticus	Sensor basado en plasmones superficiales	3.4 nM
Glucosa	GQDs-ácido biperidínico bórico	Puntos cuánticos de grafeno fluorescente	1 mM
ADN	Paredes de GO	DPV	9.6 zM

α -Fetoproteína	Inmunosensor electroquímico	NP de oro-Grafeno-grupos carboxilo	5.4 pg/mL
Trombina	Biosensor óptico	Aptámero y nanocompuesto de grafeno	0.45 fM
Trombina	Aptasensor óptico	Grafeno	31.3 pM
Clorpirifós	Biosensor electroquímico	Grafeno-FET	1.8 fM
Clorpirifós	Biosensor electroquímico	Grafeno carboxílico-NiO NP-Nafion	5×10^{-14} M
Cloranfenicol	CV, amperometría	GCE/MoS ₂ /MWCNTsCO OH	0.015 mM
Tetraciclina	DPV	SPCE/grafeno	0.08 mM
Estreptomica	DPV	GCE/PCNR/grafeno Fe ₃ O ₄ -AuNPs	28 pg/mL
Kanamicina	Aptasensor fluorescente basado en óxido de grafeno	rGO	1.0×10^{-12} M

Tabla 7. Sensores basados en grafeno y analitos que detectan.

La tabla muestra una amplia variedad de sensores basados en grafeno diseñados para la detección de diferentes analitos, incluidos biomarcadores biológicos y compuestos químicos. Cada fila de la tabla incluye el analito detectado, el diseño del sensor, el material/electrodo utilizado y el límite de detección, que representa la sensibilidad del sensor.

Entre los analitos detectados se encuentran la glucosa, el biomarcador de cáncer uPAR, y la dopamina, todos ellos con sensores electroquímicos que utilizan diversos materiales de grafeno, como nanopartículas de cobre o FTO-grafeno, con límites de detección extremadamente bajos que los hacen adecuados para aplicaciones en diagnóstico médico y monitoreo de salud. Por ejemplo, el sensor para glucosa tiene un límite de detección de 0.5 μ M, lo cual es suficientemente sensible para ser utilizado en monitores de glucosa en sangre.

En cuanto al ADN, la tabla presenta varias estrategias para su detección, incluidos sensores basados en el efecto Hall y dispositivos de voltamperometría, con límites de detección en los rangos de picomolar (pM) y zeptomolar (zM), respectivamente, lo que indica una alta precisión en el análisis genético.

Por otro lado, se presentan sensores diseñados para detectar antibióticos como la tetraciclina, la estreptomina y la kanamicina. Estos sensores, basados en técnicas electroquímicas como la DPV (voltamperometría de pulsos diferenciales), tienen límites de detección extremadamente bajos, como el de 1×10^{-12} M para la kanamicina, lo cual demuestra el alto nivel de sensibilidad de estos dispositivos para detectar residuos de antibióticos en el ambiente o en productos alimentarios.

El sensor para el clorpirifós, un pesticida, utiliza una combinación de grafeno FET y grafeno carboxílico-NiO NP-Nafion, y presenta un límite de detección de 1.8 fM, lo que lo hace ideal para la detección de niveles traza de pesticidas en alimentos o en el ambiente.

La tabla también incluye sensores para proteínas como la lisozima, que utiliza sensores basados en plasmones superficiales con un límite de detección de 3.4 nM, y la trombina, que es detectada tanto por biosensores ópticos como por aptasensores ópticos basados en grafeno, con límites de detección de hasta 0.45 fM(Shahdeo et al., 2020).

Tipos de sensores de grafeno:

6.1. Biosensores de fluorescencia basados en grafeno.

Los nanotubos de grafeno y óxido de grafeno se utilizan como supresores de la fluorescencia en múltiples aplicaciones como el campo de la investigación química y ambiental. Debido a esta propiedad se ha desarrollado un aptasensor basado en el potencial del grafeno para la transferencia de energía por resonancia fluorescencia para la detección de trombina en suero sanguíneo y tampones. Este sensor se puede modificar y adaptar para detectar narcóticos, toxinas, pesticidas, proteínas etc.

Se puede incluso detectar mercurio en su forma natural, debido a que el óxido de grafeno permite experimentar una supresión de luminiscencia de 0.92nM, es decir una supresión de luminiscencia extremadamente baja.

En comparación con otros materiales que compiten con el grafeno para la detección de fluorescencia el óxido de grafeno tiene unas características muy superiores en cuanto a capacidad de unión rápida con las moléculas de ADN, de repetibilidad y especificidad para las diferentes estructuras de ADN. Además, el óxido de grafeno tiene una parte que es afín a los medios acuosos y otra que

es afín a los medios grasos (repele el agua) lo que permite que las biomoléculas se adhieran a la superficie del material.

También se ha utilizado el óxido de grafeno para la detección de inhibidores de helicasa NS3 (hepatitis C) y helicasa Sars COV (covid) . Las helicasas son las enzimas encargadas de la replicación y reparación del ADN y de los virus en este caso. Esta detección de los inhibidores de helicasa se utiliza para la detección de hepatitis y el covid pudiendo así medir la efectividad de los inhibidores de helicasa.

En la detección de células cancerosas circulantes, es decir células que se desprenden del tumor y circulan por el torrente sanguíneo, se emplea también el grafeno utilizando adaptómeros conjugados con tinte. La detección de estas células cancerosas es crucial ya que su presencia es un indicador de que puede estar propagándose el cáncer a otras partes del cuerpo (metástasis). Los adaptómeros son pequeñas secuencias de ADN o ARN que se diseñan para unirse específicamente a una molécula o célula objetivo. Los adaptómeros se etiquetan con tinte fluorescente lo que permite que emitan luz bajo ciertas condiciones, facilitando su detección.

Cuando hay células cancerosas presentes en una muestra los aptámeros se unen a estas células debido a la afinidad de ciertos marcadores presentes en la superficie de las células cancerosas, generando que los aptámeros conjugados se alejen del óxido de grafeno, generando así un aumento de la distancia entre el tinte fluorescente y el óxido de grafeno lo que elimina la propiedad de supresión de brillo del óxido de grafeno sobre el tinte destapando el brillo del tinte y la célula cancerígena.

El último desarrollo en este campo ha sido el de un inmunosensor basado en el óxido de grafeno que permite que los anticuerpos contra el patógeno se inmovilicen en la lámina de óxido de grafeno, detectando cuando las células patógenas objetivo se unen a los anticuerpos la supresión de fluorescencia debida a la presencia del óxido de grafeno(Shahdeo et al., 2020).

6.2. Biosensores electroquímicos:

Este tipo de sensores de grafeno utilizan técnicas electroquímicas para la detección de analitos biológicos, es decir, componentes específicos dentro de una muestra biológica que se desean detectar o medir. Los analitos pueden ser biomoléculas como proteínas, ácidos nucleicos, metabolitos, hormonas, anticuerpos, enzimas o cualquier otra sustancia que sea biológicamente interesante para su estudio.

Para lograr la detección de estos analitos biológicos estos biosensores se basan en el cambio de la corriente, voltaje e impedancia debido a la presencia del analito en la superficie del electrodo. El electrodo está cubierto de un

bioreceptor que es específico para el analito que se quiere detectar desencadenando cuando el analito entra en contacto con el bioreceptor una reacción electroquímica que genera una variación en la corriente eléctrica el potencial o la impedancia en función del tipo de cambio que se quiera medir. La cantidad de corriente, voltaje o impedancia que varía es proporcional a la cantidad de analito presente.

Una de las principales ventajas de estos sensores es su bajo costo y su alta especificidad y sensibilidad.

Además, hay aplicaciones de estos sensores utilizando transistores de tipo FET utilizando grafeno exfoliado sobre un electrodo del transistor con el objetivo de detectar pesticidas como el clorpirifos. Este tipo de pesticida se utiliza ampliamente para controlar plagas en cultivos de maíz, algodón, frutas y verdura ya que es eficaz contra insectos como los áfidos (popularmente conocidos como pulgones), las hormigas, las orugas y los escarabajos. En esta aplicación el canal de grafeno actúa como un transductor convirtiendo la señal química en una señal eléctrica que puede ser medida por un amplificador de bloqueo, aparato que puede medir señales eléctricas muy pequeñas y precisas.

También se han utilizado FETs recubiertos de grafeno para detectar el VIH, trastornos cardiovasculares (CVDs) y artritis reumatoide (AR).

La utilización de nanosheets de grafeno, es decir láminas extremadamente delgadas de este material se utiliza para mejorar los sensores electroquímicos para la detección del cáncer utilizando biomarcadores. Para ello se utiliza un electrodo de vidrio con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y se recubre de nanosheets de grafeno (láminas de óxido de grafeno reducido), mejorando la conductividad y proporcionando la plataforma adecuada para la conjugación de las biomoléculas. Se utiliza un anticuerpo biomarcador del cáncer que se une al grafeno de forma covalente sin perder la capacidad de reconocimiento del biomarcador del cáncer(Shahdeo et al., 2020).

6.3. Biosensores SPR (Bioresonancia Plasmónica de Superficie) basados en grafeno:

En este tipo de sensores la interacción entre el elemento de bioreconocimiento y la superficie del sensor se analiza utilizando ondas de polaritón de plasmón superficial. Un plasmón es una oscilación colectiva de los electrones de un material conductor como un metal, mientras que el polaritón es una cuasi-partícula que resulta de la fuerte interacción entre un fotón y una excitación material.

Para entender el funcionamiento de este tipo de ondas tenemos que tener en cuenta cuando un haz de luz interactúa con una superficie metálica bajo ciertas condiciones puede excitar los plasmones de la superficie creando una onda de

polaritón superficial. Estas ondas se propagan a lo largo de la interfaz entre el metal y el dieléctrico adyacente.

Los biosensores SPR miden los cambios en el índice de refracción local que se produce cuando una biomolécula se adhiere a la superficie del metal, detectando así la presencia de las biomoléculas. Este cambio se mide y se correlaciona con la concentración o presencia de la biomolécula.

Unas de las numerosas aplicaciones de este tipo de biosensores, gracias al desarrollo de un biosensor donde el óxido de grafeno fue adsorbido sobre la superficie de una película de oro, es la detección de la inmunoglobina G (IgG) humana. Gracias al aumento del área superficial del óxido de grafeno se logra inmovilizar un mayor número de anticuerpos anti-IgG, proteínas diseñadas para reconocer y unirse a la inmunoglobina G, lo que permite detectar más antígenos. La mejor sensibilidad para este tipo de sensores se logra con un sensor con una película de oro de 40nm de grosor, una capa de silicio de 7nm intercalada entre la película de oro y de grafeno y dos capas de grafeno.

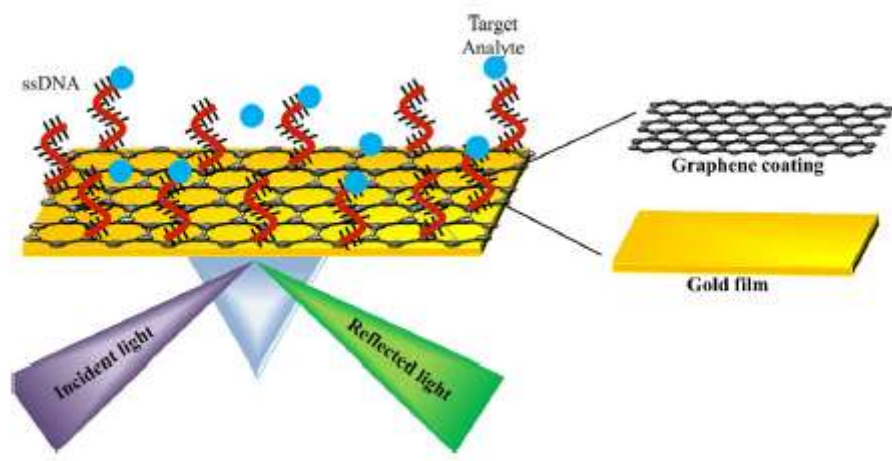


Imagen 15. Sensor basado en SPR.

La imagen muestra un sensor basado en Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR), una técnica utilizada para la detección de interacciones biomoleculares en tiempo real sin necesidad de marcadores. En este caso, el grafeno se deposita sobre una película de oro, proporcionando una plataforma estable y conductiva. Sobre el grafeno se inmoviliza una hebra de ADN monocatenario (ssDNA), que actúa como elemento de bioreconocimiento al interactuar específicamente con un analito objetivo, como una molécula de ADN complementaria.

El funcionamiento del sensor se basa en la interacción de la luz incidente con la superficie del sensor, donde los cambios en las propiedades ópticas, como el ángulo de reflexión de la luz (reflected light), indican la unión del analito al

bioreceptor (ssDNA). Esto genera un cambio detectable en la señal de SPR, lo que permite la detección del analito en cuestión.

Otra de las numerosas aplicaciones de este tipo de biosensores es la detección de BSA (Albúmina Sérica Bovina) una proteína que se encuentra en el suero de la sangre de las vacas, que se emplea ampliamente en la investigación científica como agente de bloqueo y control en numerosos ensayos. Para lograr esta elevada sensibilidad se utiliza óxido de grafeno modificado con grupos carboxilos, lo que coloca a este tipo de sensor como con una elevada sensibilidad en una posición ventajosa frente a la detección de BSA mediante chips que se utilizaba tradicionalmente.

Gracias al desarrollo de un biosensor SPR mediante el recubrimiento de las láminas de óxido de grafeno con nanorods de oro-anticuerpo, es decir, nanobarras de oro con forma cilíndrica o alargada, se logra una detección altamente precisa de la transferrina. La transferrina es una proteína que se encarga de transportar el hierro en la sangre y un biomarcador importante para diversas condiciones de salud. Esta plataforma de detección se puede adaptar modificando los anticuerpos específicos para lograr detectar otras proteínas de manera precisa, gracias a la alta sensibilidad que aporta la combinación de nanorods de oro con el óxido de grafeno.

También se ha desarrollado otro biosensor SPR de grafeno donde se unen los grupos funcionales NTA (ácido nitrilotriacético) al grafeno. El NTA es un compuesto químico utilizado comúnmente en la bioquímica y biotecnología para la purificación y detección de proteínas especialmente aquellas que están etiquetadas con una cadena de histidinas, secuencia corta de aminoácidos que consiste en varias repeticiones (generalmente 6) del ácido histidina. La histidina se utiliza para la purificación de proteínas y para su detección mediante el uso de anticuerpos específicos para el His-tag. El NTA gracias a los tres grupos carboxilo puede coordinarse eficazmente con un ion metálico, dejando sitios libres en el metal para interactuar con otras moléculas como las proteínas etiquetadas con His-tag. Este biosensor se utiliza para la detección de enfermedades como el cólera, que contiene una proteína, “toxina del cólera” producida por la bacteria *Vibrio cholerae*. Respecto a los sensores sin grafeno se mejora la detección del cólera un 80% gracias a la utilización del grafeno funcionalizado con NTA(Shahdeo et al., 2020).

6.4. Biosensores SERS basados en grafeno:

Los biosensores SERS, de espectroscopía Raman o Espectroscopía Raman Mejorada en Superficie son biosensores que se basan en la medición de vibraciones, rotaciones y frecuencias de baja energía de las moléculas. Los SERS de grafeno son considerados una herramienta prometedora para la

detección cuantitativa y repetible de moléculas objetivo debido a su alta sensibilidad y relativa insensibilidad ante factores externos.

Este tipo de biosensores se utilizan principalmente para la detección cuantitativa de biomoléculas. Un ejemplo de ello son las aplicaciones para analizar los niveles de expresión de proteínas, es decir la cantidad de proteínas que se producen dentro de una célula o tejido en respuesta a la actividad genética. Este análisis es de vital importancia ya que las variaciones de los niveles de proteínas pueden estar directamente relacionadas con cambios genéticos como mutaciones genómicas. Las mutaciones genómicas con alteraciones o cambios en la secuencia de ADN que pueden derivar en enfermedades genéticas, malformaciones o incluso cáncer.

Otra de las aplicaciones recientes de este biosensor es la separación selectiva de β -amiloide que es un biomarcador clave de la enfermedad del Alzheimer sin utilizar etiquetas fluorescentes. Se utiliza en este caso un anticuerpo como bioreceptor para detectar el antígeno β -amiloide que es una proteína acumulada en el cerebro de los pacientes con Alzheimer. Este inmunosensor es plasmónico-magnético ya que combina las propiedades plasmónicas referidas a la capacidad de amplificar señales ópticas con las propiedades magnéticas que permiten la manipulación y separación de los componentes mediante campos magnéticos.

El desarrollo de un método SERS basado en ADN sin PCR para la identificación de especies en peligro de extinción como la tortuga de caja malaya es una innovación importante en el campo de la biología de conservación de las especies y el monitoreo de especies en riesgo de extinción. En este caso se utiliza SERS para detectar secuencias de ADN características de la tortuga de caja malaya sin utilizar la PCR (Reacción en Cadena de la Polimerasa) para amplificar pequeñas cantidades de ADN facilitando su detección disminuyendo el tiempo necesario para su identificación. Para ello se utilizan sondas de captura GO-AuNPs, es decir sondas con óxido de grafeno y nanopartículas de oro diseñadas para unirse con el ADN objetivo de la tortuga de caja malaya. Cuando se introduce la muestra de ADN, las secuencias específicas de ADN de la tortuga se hibridan con las sondas de captura lo que produce un campo electromagnético entre las dos sondas amplificando la señal SERS. Esta amplificación permite detectar cantidades extremadamente pequeñas de ADN de hasta 10fM (femtomolar), es decir 10^{-14} moles. El método anterior permite identificar de manera rápida, discriminando secuencias de ADN similares de otras especies, el ADN de una especie en concreto, permitiendo así el monitoreo de las poblaciones de especies amenazadas de manera más eficiente y sin la necesidad de un gran número de recursos.

El sensor anterior puede aplicarse en otros campos de diagnóstico como, por ejemplo, en la detección de biomarcadores de cáncer(Shahdeo et al., 2020).

6.5. Sensores de gas basados en grafeno:

Gracias a la estructura bidimensional del grafeno, con un área superficial extremadamente alta es compatible con el desarrollo de sensores de gas. La detección de fases implica absorción y desorción de pequeñas moléculas gaseosas a través de la fina capa de grafeno. Este tipo de sensores se están utilizando hoy en día para para analizar el aliento diagnosticando así enfermedades, ya que este contiene biomarcadores que pueden utilizarse para la detección de enfermedades como el cáncer de pulmón o la diabetes.

Con el aliento se expulsan compuestos como el isopreno, la acetona o el metanol, lo que la detección de concentraciones anormalmente elevadas o bajas de estos componentes pueden derivar en el diagnóstico de enfermedades. Por ello se utiliza el sensor gaseoso de grafeno para detectar el etanol, el amoníaco, el dióxido de nitrógeno y el oxígeno.

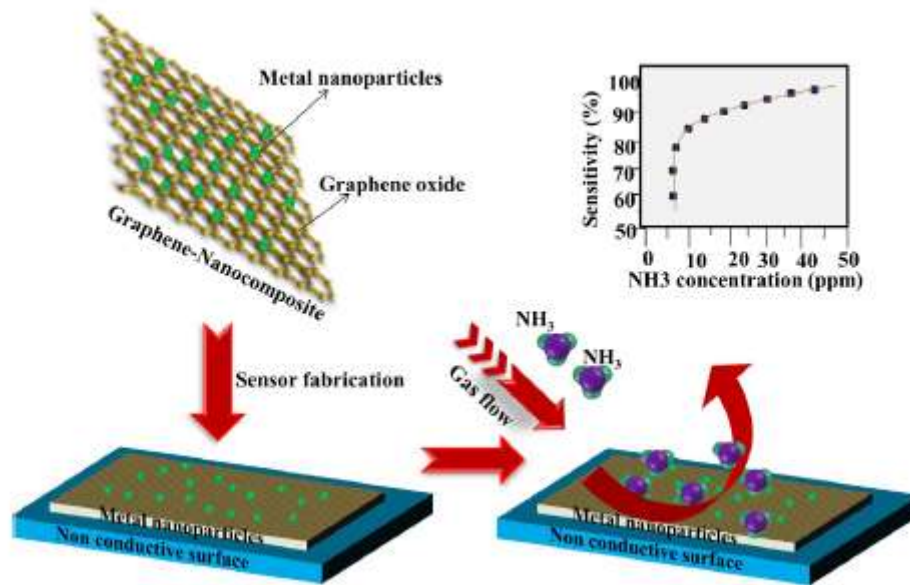


Imagen 16. Fabricación de sensores basados en gas para la detección de amoníaco.

La imagen muestra un sensor de gas basado en un nanocompuesto de óxido de grafeno y nanopartículas metálicas, diseñado para la detección de amoníaco (NH_3). El nanocompuesto se fabrica depositando una capa de óxido de grafeno mezclado con nanopartículas metálicas sobre una superficie no conductora, que es la base del sensor.

En la imagen, el flujo de gas que contiene NH_3 interactúa con el nanocompuesto, específicamente con las nanopartículas de metal dispersas sobre la superficie de óxido de grafeno. Esta interacción induce un cambio en

las propiedades conductivas del sensor, lo que permite la detección del gas. La gráfica en la parte superior derecha muestra la sensibilidad del sensor en función de la concentración de NH_3 , con un aumento de la sensibilidad al incrementar la concentración de amoníaco en partes por millón (ppm).

Se han desarrollado también plataformas de sensores de gas basadas en nanocompuestos de nanopartículas metálicas y óxido de grafeno reducido en forma de nanosheets para la detección de alta calidad del gas amoníaco (NH_3). Los metales utilizados para este tipo de detección son la plata, el paladio, el cobre y el oro que mejoran la transferencia de carga entre el óxido de grafeno reducido y las moléculas de gas adsorbidas, gracias a la elevada conductividad eléctrica y propiedades catalíticas de las partículas metálicas. Además, las partículas metálicas mejoran la selectividad del sensor hacia ciertos gases como el amoníaco. Cuando el sensor se expone al amoníaco las moléculas de este gas interactúan con los nanosheets de óxido de grafeno reducido y con las partículas metálicas cambiándose la distribución de los electrones en el óxido de grafeno reducido y cambiando como consecuencia la resistencia eléctrica del material. Este sensor, por lo tanto, mide los cambios en la resistencia eléctrica del sensor, que aumenta proporcionalmente con el aumento de concentración de amoníaco. Una vez eliminado el gas el valor de la resistencia del mismo vuelve a su valor original permitiendo así el uso del sensor de nuevo.

Este tipo de sensor proporciona una gran selectividad ya que en función de las nanopartículas metálicas del sensor se pueden detectar unos u otros gases de manera específica. Por ejemplo, para el caso del amoníaco se utiliza el paladio.

6.6. Sensor de detección multifuncional basado en grafeno.

Actualmente hay un gran enfoque en desarrollar dispositivos de diagnóstico miniaturizados que sean portátiles y puedan ser utilizados en distintos lugares sin necesidad de un equipamiento de laboratorio principalmente en el campo de la salud.

Se han desarrollado dispositivos de monitoreo de la salud que se pueden montar en el cuello de una persona para detectar los movimientos de la popularmente conocida como “nuez”, prominencia laríngea que se sitúa en el cuello y se utiliza para la deglución, el habla y otros movimientos del cuello de manera paralela a la concentración de iones de sudor. Todos estos datos se pueden utilizar para obtener información útil sobre la salud y la función de la laringe, así como el estado general del paciente. El dispositivo utiliza una lámina de óxido de grafeno reducido que cambia su resistencia eléctrica en respuesta a la tensión mecánica producida por el movimiento de la “nuez”. En paralelo se utiliza un sustrato de IOAC (Acetilcelulosa de Ópalo Inverso Poroso) que facilita la recolección y análisis del sudor. El sudor se analiza mediante el análisis colorimétrico para indicar el cambio de concentración de los iones de

sodio y potasio y mediante la interacción del sudor con la superficie del sustrato que tiene propiedades físicas específicas generando reflexión. Cuando los iones del sudor interactúan con el sustrato causan un cambio en la forma de reflexión de la luz lo que se conoce como un desplazamiento en el pico de reflexión. Este desplazamiento se mide utilizando un sensor óptico que detecta el cambio en la longitud de onda de la luz reflejada, relacionando este cambio de longitud con la concentración de los iones de sudor presentes.

Otro desarrollo portátil es el de un sensor de presión-deformación basado en un tejido híbrido de óxido de grafeno reducido y nanotubos de carbono de pared simple con el fin de realizar un guante portátil que podía detectar señales de movimiento cuando se doblaba, agarraba, presionaba y giraba la muñeca. Para esta aplicación se utilizó una tela de algodón como base que fue recubierta con óxido de grafeno posteriormente reducido para mejorar su conductividad eléctrica. Posteriormente se recubrió con nanotubos de carbono de pared simple que aportaron a parte de una buena conductividad eléctrica, resistencia mecánica y flexibilidad mejorando la conductividad y la durabilidad y robustez del sensor como consecuencia. Este tejido híbrido con propiedades de resistencia al agua, sudor y otras fuentes de humedad, se utilizó para la fabricación de un guante portátil con capacidad para detectar señales de movimiento. Cuando se produce alguno de los movimientos del guante el sensor detecta estos cambios gracias a la variación de la conductividad eléctrica del tejido, traduciendo pequeños cambios de presión y deformación en señales eléctricas que son interpretadas por el sistema de procesamiento, permitiendo el monitoreo preciso de los movimientos.

Este guante cuenta con un amplio rango de aplicaciones pudiendo utilizarse para interactuar con el entorno en dispositivos con interfaz hombre-máquina. También se puede utilizar en aplicaciones de monitoreo de la salud para detectar patrones de movimiento que pueden indicar problemas musculares y articulares y en el ámbito de la rehabilitación donde se puede utilizar para seguir movimientos de la mano y muñeca. También podría emplearse en la industria del deporte para capturar movimientos detallados y proporcionar datos de rendimiento que permitirían mejorar la eficacia del deportista gracias al entrenamiento y depuración de esos movimientos. Por último, podrían emplearse en la industria del entretenimiento en aplicaciones de realidad aumentada para jugar a videojuegos o para experiencias de realidad virtual mejoradas(Shahdeo et al., 2020).

7. Pantallas de grafeno:

El grafeno permite reemplazar materiales como el óxido de indio o el estaño como una nueva capa para fabricar pantallas flexibles de grafeno. Este nuevo tipo de pantalla que implementa grafeno como uno de sus componentes principales tiene unas excelentes propiedades mecánicas y de transmisión de luz mejorando la resistencia y la resolución de la pantalla frente a las pantallas tradicionales.

La película de grafeno además bloquea la humedad en los dispositivos de pantalla flexible y dota de flexibilidad a esa pantalla, de manera que puedan doblarse con facilidad.

7.1. Los métodos de preparación de la película de grafeno son los siguientes:

7.1.1. *Método de pulverización rotativa:*

Se prepara una dispersión de grafeno mezclando mediante centrifugación el grafeno con el solvente líquido, logrando así una mezcla uniforme en forma de disolución. Una vez preparada la dispersión de grafeno se aplica sobre la superficie de un sustrato pretratado, que puede ser de distintos materiales en función de la aplicación final para mejorar la adhesión del grafeno. Posteriormente se coloca en una máquina de recubrimiento rotatorio que gira a alta velocidad provocando que la dispersión del grafeno de manera uniforme por el sustrato gracias a la fuerza centrífuga. En función de la velocidad de rotación y de la duración del proceso se logran distintos grosores y uniformidades de la película final de grafeno, variando así en función de la aplicación final (Zhang et al., 2023).

7.1.1. Método de PECVD.

Este método se denomina proceso de Depósito Químico en Fase Vapor Mejorado por Plasma. Es una técnica avanzada para la producción de películas delgadas de grafeno, que destaca por su capacidad de controlar el crecimiento del material a nivel atómico. Para ello se introduce un gas en una cámara de reacción, normalmente hidrocarburos como el metano (CH_4) y se somete a un campo eléctrico de alta frecuencia al gas logrando una descarga luminiscente que convierte al gas en plasma, una mezcla de iones, electrones y especies neutras altamente reactivas. El plasma actúa como un entorno altamente energético permitiendo que a temperaturas más bajas se produzcan esas reacciones químicas a diferencia la temperatura a la que se producen en otros procesos de deposición en fase de vapor.

Posteriormente los radicales y átomos libres que llegan a la superficie del sustrato reaccionan químicamente recombinándose para formar grafeno. El plasma facilita la formación de enlaces covalentes entre los átomos de carbono, lo que permite el crecimiento controlado de una película de grafeno

sobre el sustrato de manera que se puede controlar su grosor variando las condiciones del plasma y la concentración de precursores.

Las principales ventajas de este método como ya se ha comentado anteriormente son la disminución de la temperatura de reacción, la mejora de la velocidad de formación de la película de grafeno gracias a la presencia del plasma y la flexibilidad de diseño de la película de grafeno, pudiendo ajustar los parámetros del proceso para obtener el grafeno con las propiedades deseadas(Zhang et al., 2023).

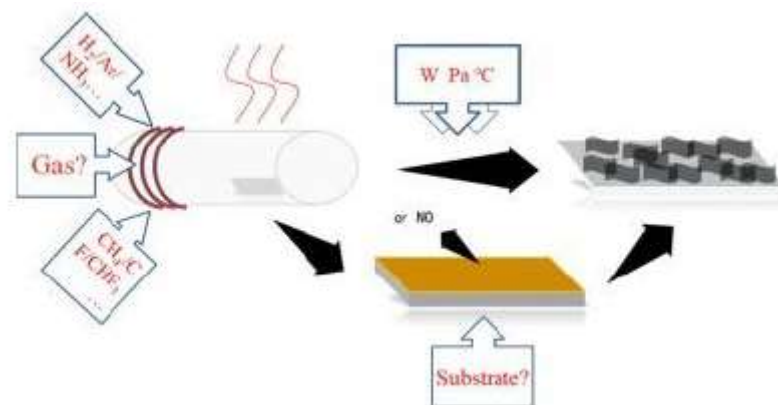


Imagen 17. Preparación de grafeno utilizando RF-PECVD.

La imagen ilustra el proceso de preparación de grafeno vertical mediante el método RF-PECVD (Depósito Químico de Vapor Potenciado por Plasma de Radiofrecuencia). Este proceso involucra varios elementos clave que son fundamentales para la síntesis de grafeno en una orientación vertical. Primero, se introduce una mezcla de gases, como H_2 y CH_4 , que actúan como fuentes de carbono necesarias para la formación del grafeno. Estos gases se ionizan y activan mediante plasma generado por radiofrecuencia, lo que facilita la deposición del material.

El control preciso de parámetros como la presión, la temperatura y la energía es esencial para que el grafeno crezca de manera adecuada y forme una estructura vertical. Estos factores influyen directamente en la calidad y las propiedades del grafeno resultante. Además, el grafeno se deposita sobre un sustrato que puede ser de metal o materiales dieléctricos. El tipo de sustrato utilizado juega un papel importante en la adherencia y el comportamiento del grafeno formado.

7.1.2. Método de auto-ensamblaje en capas:

Este método es un método de ensamblaje capa por capa permitiendo la construcción de películas delgadas de grafeno mediante la deposición secuencial de capas de material.

En primer lugar, se modifica la superficie del óxido de grafeno introduciendo cargas positivas o negativa añadiendo mediante tratamientos químicos grupos funcionales cargados como grupos carboxilos o amino a la superficie del óxido de grafeno.

Posteriormente cuando la superficie del grafeno tiene la carga deseada se sumerge el sustrato en una solución de material con carga eléctrica opuesta logrando así que las moléculas del sustrato se adhieran a la superficie del grafeno. Se enjuaga el sustrato eliminando el material no adherido y se sumerge luego en otra solución con carga contraria al del anterior sustrato, es decir si el anterior sustrato era negativo, se sumerge en una solución positiva para que se adhiera la nueva capa repitiendo este proceso tantas veces como sea necesario.

Las principales ventajas de este método es que no está limitado por el tipo o tamaño del sustrato, es decir, se pueden preparar películas de grafeno sobre una amplia variedad de sustratos incluyendo polímeros, vidrios metales y materiales orgánicos(Zhang et al., 2023).

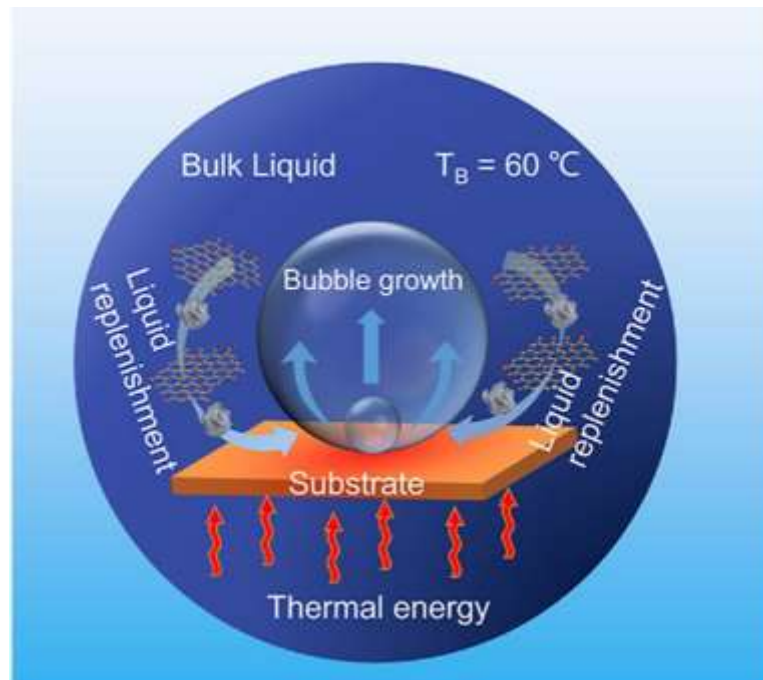


Imagen 18. Método de autoensamblaje en capas.

La imagen muestra un proceso de transferencia de calor por ebullición eficiente utilizando una película híbrida de grafeno arrugado y óxido de grafeno. Esta estructura se forma a través de un autoensamblaje inducido por la ebullición subenfriada, donde la combinación de grafeno y óxido de grafeno optimiza el rendimiento en la transferencia de calor.

En el centro de la imagen se observa el crecimiento de burbujas sobre un sustrato, lo que es un aspecto clave en la ebullición y en la eficiencia de la transferencia de calor. El sustrato es calentado por energía térmica proveniente desde abajo, lo que provoca que el líquido, representado como bulk liquid, alcance una temperatura de ebullición ($T_B = 60 \text{ }^\circ\text{C}$), generando burbujas en la superficie. A medida que las burbujas se forman y crecen, el líquido circundante es reabastecido alrededor de las burbujas, manteniendo el ciclo de transferencia de calor eficiente.

El uso de una película de grafeno arrugado mejora la eficiencia en este proceso, ya que la estructura rugosa del material facilita la formación de burbujas y el reabastecimiento de líquido, maximizando la interacción entre el líquido y el sustrato caliente. Esto permite un mejor rendimiento en aplicaciones que requieren alta eficiencia de transferencia de calor, como sistemas de refrigeración o tecnologías relacionadas con la gestión térmica.

7.2. Proceso de preparación de pantallas táctiles de grafeno:

Se reemplaza el óxido de indio y estaño (ITO) por una película de grafeno de alta calidad. El ITO es un material compuesto de óxido de estaño y óxido de indio utilizado comúnmente en la fabricación de películas conductoras transparentes. En contraposición con las pantallas de grafeno las pantallas de ITO son demasiado rígidas con un coste elevado y de un gran impacto medioambiental.

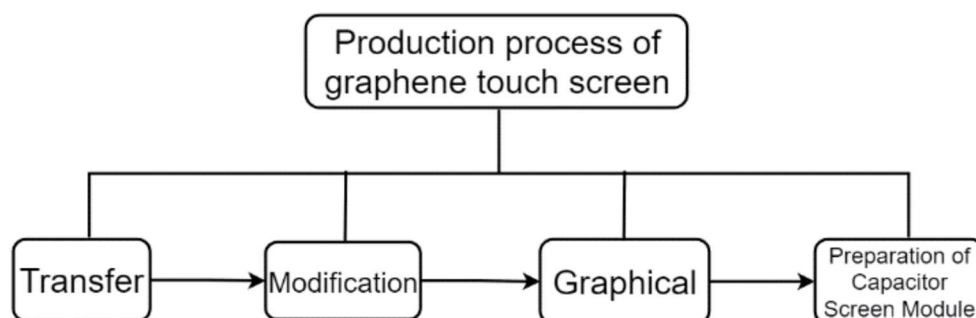


Imagen 19. Proceso de creación de la pantalla táctil de grafeno.

Como se ha indicado anteriormente el grafeno crece en la superficie de sustratos metálicos y necesita ser transferido a la base objetivo para su uso posterior. Los métodos utilizados son los siguientes:

7.2.1. Método de transferencia basado en la capa sacrificable PMMA:

Se recubre la superficie de grafeno mediante rotación con polimetilmetacrilato un polímero plástico transparente conocido como vidrio acrílico o comercialmente como Plexiglas. Este material es transparente versátil, ligero y resistente a los impactos que se utiliza ampliamente como sustitutivo del vidrio debido a su alta transparencia y durabilidad. Posteriormente el cobre se disuelve con una solución ácida y se transfiere el grafeno al sustrato objetivo. Para evitar que quede PMMA en la superficie de grafeno lo que podría derivar en un cortocircuito se deposita plata uniforme sobre la superficie de grafeno reaccionando la solución de amoníaco la de plata y la de glucosa eliminando así el PMMA superficial restante(Zhang et al., 2023).

7.2.2. Método de transferencia mediante grabado químico:

En este método se emplea membrana de celulosa, un polímero natural con propiedades como la flexibilidad y la capacidad de formar membranas delgadas además de ser hidrofóbica. Cuando se separa del sustrato se adhiere la membrana de celulosa al grafeno actuando como soporte temporal en una solución acuosa. Después se transfiere la película de grafeno a la superficie final pudiendo ser esta una superficie curva gracias a la flexibilidad de la membrana de celulosa. Por último, se elimina la membrana de celulosa utilizando un solvente específico que no daña el grafeno ni el sustrato final.

Este método permite aplicar la película de grafeno sobre superficies curvas a diferencia de otros métodos y es compatible con diferentes sustratos gracias a la capacidad de adaptación de la membrana de celulosa(Zhang et al., 2023).

7.3. Modificación:

Posteriormente se realizan modificaciones en el grafeno para lograr mejorar la conductividad de la película. Para ello se aumenta la concentración de portadores a través del dopado del grafeno con compuestos como el ácido nítrico que introduce dopaje en los materiales gracias a la hibridación sp^2 reduciendo así la resistencia de la lámina de grafeno mejorando su conductividad.

Otro tipo de dopaje es el dopaje por adsorción superficial que consiste en la transferencia de carga superficial entre el dopante y el grafeno mejorando el rendimiento eléctrico. Para ello se adsorbe una capa de iones de nitrato en la superficie lo que mejora significativamente la conductividad del grafeno.

Por último, se puede utilizar un tratamiento de intercalación que consiste en insertar átomos o moléculas en las capas de grafeno multicapa para cambiar las propiedades mecánicas. Se utilizan componentes como el FeCl_3 que tiene una buena estabilidad junto con alta transparencia y baja resistencia en lámina (Zhang et al., 2023).

7.4. Grabado:

El grabado con ácidos y álcalis no se puede utilizar con el grafeno debido a la estabilidad de los átomos de carbono. El grafeno contiene solo una capa atómica de carbono por lo que puede lograrse el grabado no deseado mediante bombardeo de alta energía. Los átomos de carbono reaccionan con oxígeno y otras sustancias bajo unas condiciones determinadas por lo que se logra el grabado de grafeno gracias a esos aspectos.

Los métodos existentes incluyen el grabado láser y el método de oxidación-reducción. Se realiza en un baño de agua a temperatura constante de 100°C utilizando N-diisopropiletilamina como asistente del agente reductor que como consecuencia reduce los grupos epoxi y otros grupos en la superficie del óxido de grafeno, logrando disminuir la brecha entre las capas de la película conductora transparente de grafeno y mejorar la usabilidad de las capas de la película conductora transparente de grafeno. Después de crear los patrones se imprime una pasta de plata conductora para mejorar la conductividad de la película (Zhang et al., 2023).

7.5. Preparación del módulo de pantalla capacitiva:

La preparación del módulo de pantalla capacitiva se divide en dos procesos, el proceso del sensor frontal, es decir la fabricación del sensor de grafeno y la y el proceso de unión trasera que consiste en conectar y unir eléctricamente el sensor de grafeno y el chip táctil a través de la placa de circuito impreso flexible. Posteriormente se une con adhesivo óptico OCA, un adhesivo especial para unir elementos transparentes, bajo cierta presión y alta temperatura y se une a la placa de cobertura para eliminar burbujas. Por último y para garantizar la seguridad se añade una capa de PET a modo de protección, que protege electrostáticamente al usuario de descargas eléctricas a través de la pantalla táctil (Zhang et al., 2023).

7.6. Problemas existentes y mejora de las pantallas de grafeno:

Pese al innumerable número de ventajas comentadas anteriormente que tiene el grafeno como material para la producción de pantallas táctiles cuenta con inconvenientes que serán mencionados a continuación.

La concentración de portadores en el grafeno es baja, y la resistencia en lámina de la película conductora es demasiado alta para cumplir con los requisitos de aplicaciones prácticas.

A mayores, la adsorción de impurezas del grafeno afecta a las características de transporte electrónico del grafeno. El tamaño real de apilamiento uniforme de los materiales se reduce afectando así las características ópticas y eléctricas de los electrodos transparentes. Los electrodos transparentes son un componente crucial en los dispositivos OLED ya que son los encargados de inyectar portadores de carga en la capa emisora de luz OLED. Además, estos electrodos transparentes permiten que la luz de la capa emisora pase a través del electrodo y que sea visible por el observador. La conductividad del electrodo transparente es fundamental para asegurar una distribución homogénea de la corriente eléctrica a través de la superficie del OLED. Por ello la adsorción de impurezas es un problema relevante a tener en cuenta de las películas de grafeno(Zhang et al., 2023).

8. Aplicaciones del grafeno en el almacenamiento de energía.

8.1. Grafeno en materiales para baterías de iones de Litio.

8.1.1. Grafeno como material de ánodo.

El grafeno puede actuar como material de ánodo mejorando la capacidad de los ánodos de grafito gracias a la superficie mayor del grafeno y la inexistencia de una estructura compleja de poros. Mediante la reducción química del óxido de grafeno se logra aumentar la capacidad gracias a los nanotubos de carbono y C60 introducidos a posteriori que amplían el espacio entre los grafenos gracias a la afinidad electrónica de ambos compuestos introducidos posteriormente. También puede lograrse la formación de nanocavidades utilizando en enrollamiento y arrugado del grafeno(Lv et al., 2016).

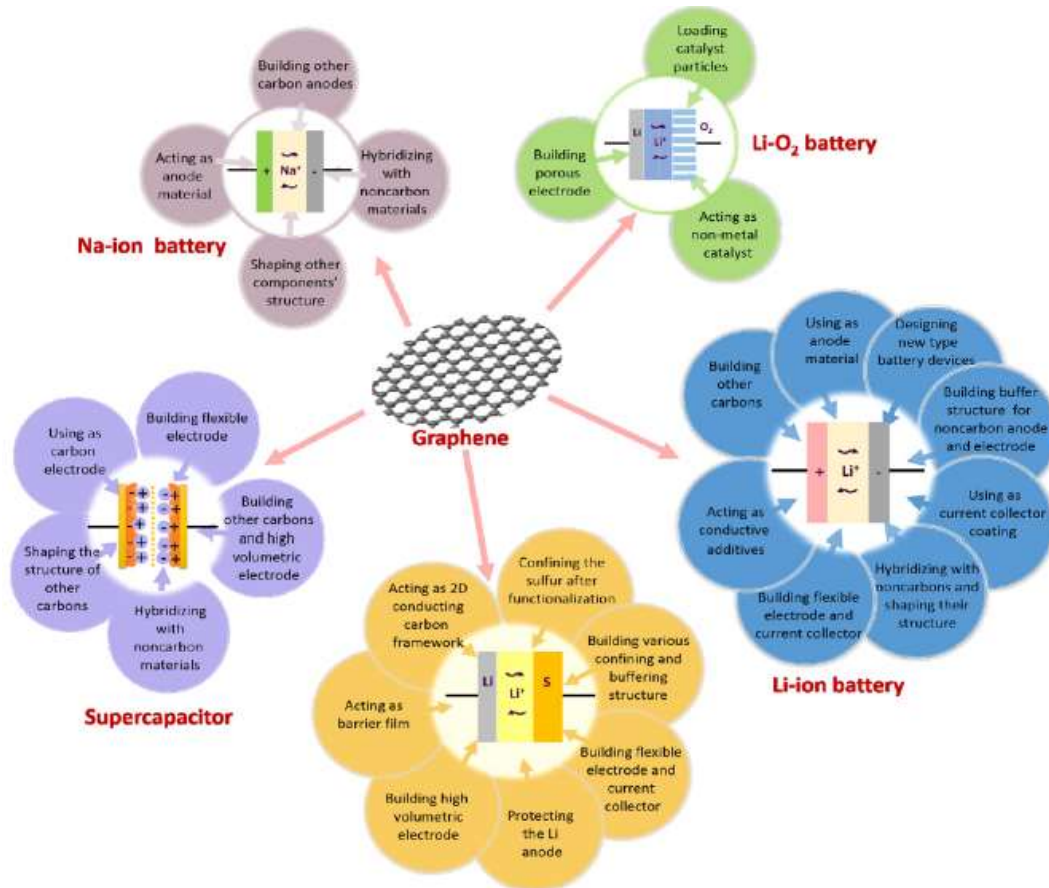


Imagen 20. Diferentes aplicaciones del grafeno en el almacenaje de energía.

La imagen muestra las aplicaciones del grafeno en diferentes tipos de dispositivos de almacenamiento de energía, como baterías de iones de sodio (Na-ion), baterías de litio-aire (Li-O₂), baterías de iones de litio (Li-ion), baterías de azufre-litio (Li-S) y supercondensadores.

El C60 o fullereno es una forma alotrópica del carbono formada por 60 átomos de carbono con estructura geométrica similar a la de un balón de fútbol. Sus principales características son la alta estabilidad, la capacidad de actuar como antioxidante y su potencial en aplicaciones de nanotecnología.

Las cavidades generadas mediante la introducción de los compuestos mencionados anteriormente serán posteriormente utilizadas para el almacenamiento de litio.

El grafeno puro, pese a lo mencionado anteriormente es difícil de utilizar como ánodo en aplicaciones prácticas. La cantidad de litio absorbida por el grafeno de una sola capa disminuye debido a las fuerzas de repulsión entre los iones de litio a ambos lados del grafeno.

Algunas de las maneras de suplir esta pésima absorción del litio por parte del grafeno puro son la utilización de sustancias dopantes de tipo p y la adición de grupos electronegativos para mejorar la capacidad, los defectos puntuales y la curvatura del grafeno resultante. La utilización de aminas aumenta según los estudios la absorción y adsorción de litio por parte del grafeno puro.

El dopado del grafeno se realiza con nitrógeno o boro ya que con este tipo de dopaje puede actuar como ánodo para baterías de iones de litio de alta potencia y energía. Se puede observar en la tabla inferior la diferencia de capacidad para una misma densidad de corriente de ambos materiales.

Tabla diferencias de capacidad entre dopados:

Dopado con	Capacidad (para densidad de corriente de 25A/g)
Nitrógeno (N)	199mAh/g
Boro (B)	235mAh/g

Tabla 8. Diferencias de capacidad entre el dopado con nitrógeno y boro.

Los estudios pese a que los cálculos dotan al grafeno dopado con nitrógeno de una buena capacidad para formar el ánodo de las baterías de litio indican que la alta energía de adsorción y las barreras para la difusión de litio lo hacen ineficaz como material de ánodo por ello en su lugar se opta por el dopado con boro(Lv et al., 2016).

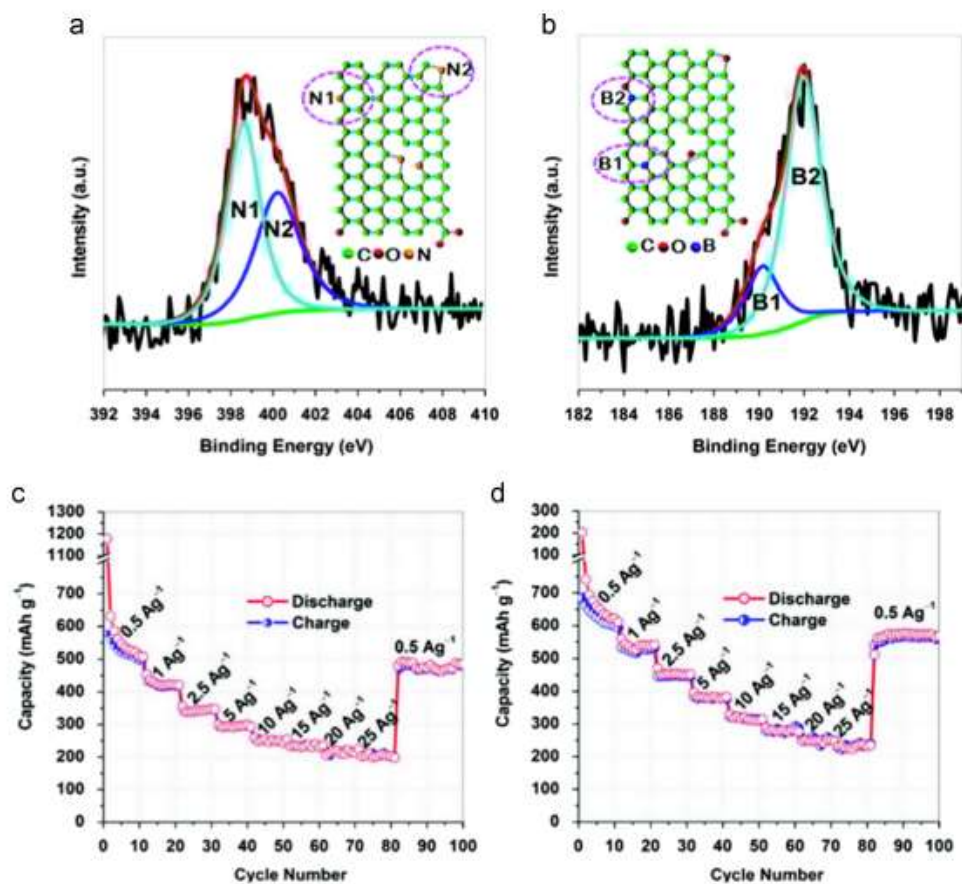


Imagen 21. Diferencias entre el dopado con boro (imagen b y d) y el dopado con nitrógeno (imágenes a y c).

La figura muestra un análisis comparativo de grafeno dopado con nitrógeno (N-doped) y grafeno dopado con boro (B-doped), utilizando espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y una evaluación de la capacidad de almacenamiento en dispositivos de energía, como baterías o supercapacitores.

Imágenes a y b: Representan los espectros XPS para el grafeno dopado con nitrógeno (a) y boro (b), mostrando la energía de enlace de los electrones y las interacciones con otros átomos en la estructura de grafeno. En la imagen (a), se observan dos tipos de nitrógeno, el piridínico (N1) y el pirrolic (N2), que se identifican en la estructura del grafeno dopado. De manera similar, en la imagen (b), se muestran dos tipos de boro (B1 y B2), relacionados con la estructura del grafeno dopado con boro.

Imágenes c y d: Muestran las gráficas de capacidad de carga y descarga en función del número de ciclos de operación para el grafeno dopado con nitrógeno (c) y con boro (d) a diferentes densidades de corriente (medidas en A/g). Estas gráficas demuestran cómo la capacidad de almacenamiento de energía cambia durante múltiples ciclos de carga/descarga. Se puede observar que, en ambos casos, la capacidad disminuye a medida que aumenta el

número de ciclos, pero aun así se mantiene en niveles relativamente altos, lo que indica que ambos materiales son viables para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía.

8.1.1.1. Oportunidades del grafeno

Los marcos de grafeno son otra de las aplicaciones del grafeno en las baterías de iones litio en vez de la utilización de grafeno irregular. La utilización de este tipo de marcos se ha llevado a cabo gracias a su gran área de superficie específica, características de difusión rápida de iones y excelente resistencia mecánica.

Uno de estos marcos es el marco de grafeno solvatado en 3D que es un material avanzado desarrollado mediante el método del intercambio de solventes. Sus principales características son la altísima capacidad, superior a 1000mA/g permitiendo almacenar y liberar grandes cantidades de energía de manera eficiente, la excelente capacidad de tasa permitiendo altos rendimientos cuando se somete a ciclos de carga y descarga rápidos, la capacidad de ciclado que permite muchos ciclos de carga y descarga sin degradación significativa del rendimiento, el alto área de superficie específica que proporciona más superficie para la interacción con los iones litio permitiendo así una capacidad mayor de la batería, y el aumento de la distancia entre láminas de grafeno evitando el reapilamiento de las láminas y como consecuencia directa la reducción de la capacidad de la batería.

También puede utilizarse como ánodo en baterías de iones de litio el papel de grafeno ensamblado. Este material está compuesto por láminas apiladas de grafeno formando una estructura similar a la de un papel. Las láminas componen una estructura densa en comparación con el grafeno solvatado 3D con una capacidad inferior a la de los marcos de grafeno 3D debido a la restricción del acceso de los iones a las capas internas del grafeno. Además, se pueden reapilar las láminas de grafeno durante el ciclo de carga y descarga reduciendo la capacidad total del ánodo.

Investigaciones posteriores implementan el grafeno tanto en el ánodo como en el cátodo intercambiándose iones de litio entre los dos electrodos de grafeno. En ambas superficies se establece el contacto con electrolito líquido siendo capaces de capturar iones de litio a través de la adsorción en la superficie y una reacción redox en la superficie. Con este dispositivo se logran rendimientos de 160 Wh/kg comparable a las baterías de iones litio comunes y con una relación de potencia de 100kW/kg.

Modificando la batería anterior implementando óxido de grafeno reducido en vez de grafeno funcionalizado como ánodo y utilizando grafeno en el cátodo se logran mejores resultados en cuanto a densidad energética se refiere de

225Wh/kg. Los grupos carbono unidos con un doble enlace con el oxígeno en el cátodo de grafeno actúan como centros redox siendo estos los encargados del almacenamiento de litio.

Gracias a su flexibilidad se puede construir un electrodo flexible a partir del grafeno generando, así como consecuencia la posibilidad de ensamblar baterías flexibles. Se desarrollo una batería de iones litio flexibles fabricada con un cátodo de membrana V2O5/grafeno y un ánodo de membrana de grafeno litiado, actuando el cátodo como agente conductor y colector de corriente y con una capacidad de 15mAh/cm².

También se desarrolló una estructura de grafeno sobre grafeno 3D en la que el marco de grafeno está homogéneamente conectado por una película de grafeno de pocas capas. Esta película actúa como colector de corriente mientras que el marco 3D de grafeno gracias a sus poros favorece la difusión de iones litio y el transporte de electrones. Esta estructura logra capacidades elevadas de 770mAh/g con una densidad energética de 388Wh/kg(Lv et al., 2016).

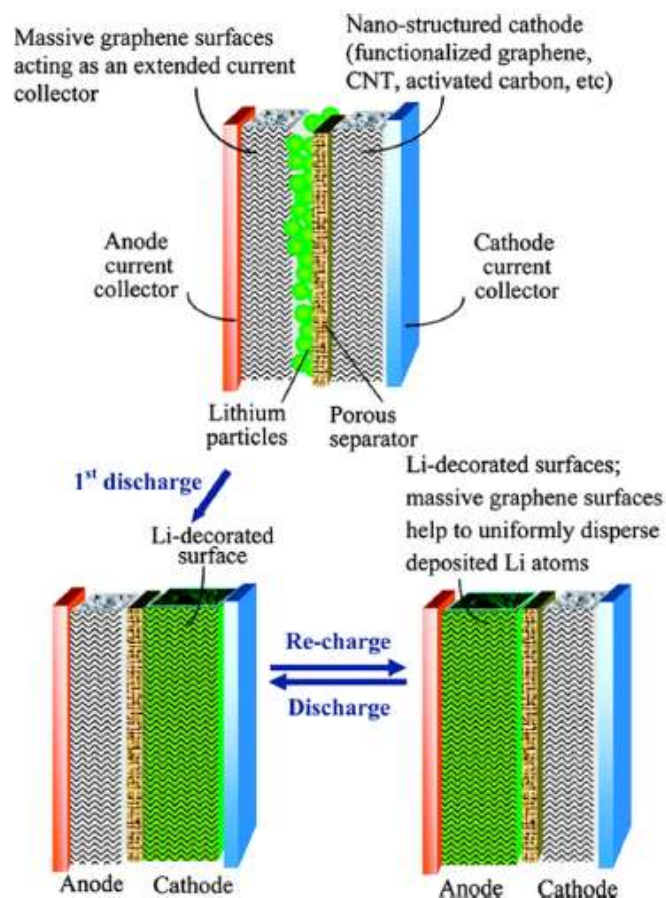


Imagen 22. Celda iones litio cargada, descargada y recargada.

La imagen muestra la estructura de una célula de intercambio iónico de litio, completamente habilitada para la superficie, tanto antes como después de la descarga y recarga.

Imagen superior: La célula tiene un cátodo nano Estructurado que puede incluir materiales como grafeno funcionalizado, CNT (nanotubos de carbono) o carbono activado. La superficie masiva de grafeno actúa como un colector de corriente extendido. Durante la primera descarga, los átomos de litio se depositan en superficies decoradas con litio en el cátodo, mientras que el ánodo también tiene superficies de grafeno que ayudan a dispersar uniformemente los átomos de litio depositados.

Imagen inferior izquierda: Después de la primera descarga, la estructura cambia, mostrando que el litio se ha depositado en el cátodo, creando una capa decorada con litio.

Imagen inferior derecha: Durante el proceso de recarga, los átomos de litio se intercambian nuevamente, regresando al ánodo, restaurando la estructura de la célula para su uso en futuras descargas.

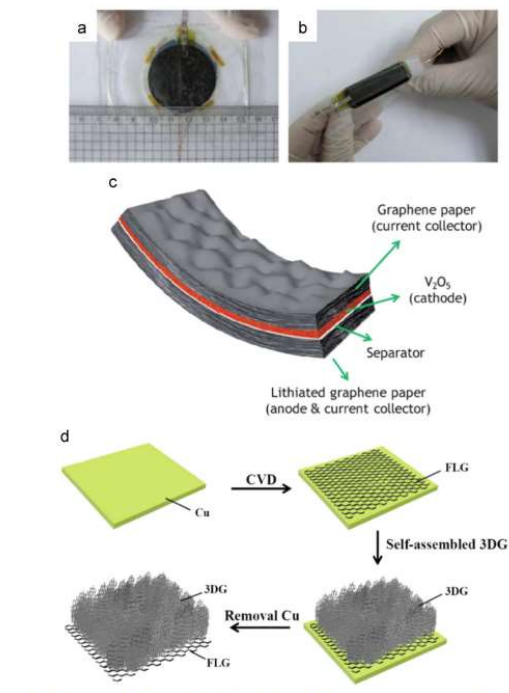


Imagen 23. Fases en el desarrollo de las baterías ión-litio.

La imagen muestra diferentes aspectos del desarrollo de una batería de iones de litio (LiB) flexible basada en papel de grafeno.

Imagen a: Se presenta la batería flexible ya ensamblada, mostrando su forma y tamaño. Este diseño está basado en papel de grafeno, que permite una mayor flexibilidad en el dispositivo.

Imagen b: Aquí se demuestra la flexibilidad de la batería, que es lo suficientemente maleable como para ser enrollada o torcida sin perder su funcionalidad, lo que sugiere que esta batería puede ser utilizada en dispositivos portátiles o electrónicos flexibles.

Imagen c: Es un diagrama esquemático de la estructura interna de la batería flexible basada en grafeno. El diagrama muestra cómo el papel de grafeno sirve tanto como colector de corriente en el ánodo y el cátodo, con un separador entre ambos. El cátodo está compuesto de V_2O_5 , un material común para el almacenamiento de energía, y el ánodo está hecho de papel de grafeno litificado, lo que mejora la capacidad de almacenamiento de litio.

Imagen d: Se ilustra el proceso esquemático para la formación de una estructura híbrida de grafeno 3D. Primero, se realiza un depósito químico de vapor (CVD) sobre un sustrato de cobre (Cu) para crear una lámina delgada de grafeno (FLG). Luego, mediante un autoensamblaje, se genera una estructura 3D de grafeno (3DG). Posteriormente, se elimina el cobre para obtener la estructura híbrida de grafeno 3D (3DG) y lámina delgada de grafeno (FLG).

8.1.2. Desafíos

Durante los primeros ciclos se producen problemas en las baterías que pueden afectar a la capacidad y eficiencia de la batería a posteriori.

1. Formación de la capa de interfase Sólido-Electrolito.

En los primeros ciclos de carga y descarga los iones de litio reaccionan también con los componentes del electrolito generando una capa de sólido electrolito en la superficie del ánodo. Esta capa pese a ser necesaria para lograr estabilidad en la batería consume litio y capacidad útil en los primeros ciclos, reduciendo como consecuencia la eficiencia coulombica inicial.

2. Adsorción y reacciones irreversibles de litio.

En los primeros ciclos hay una adsorción irreversible de iones litio en los defectos y nanocavidades del grafeno del ánodo quedando atrapados permanentemente en estos sitios reduciendo así el rendimiento de la batería. Esto se produce a bajos voltajes, por debajo de 0.2V debido a la naturaleza porosa del grafeno.

3. Baja densidad del grafeno.

La baja densidad del grafeno induce a dificultades de procesamiento y una muy baja energía volumétrica(Lv et al., 2016).

8.2. Híbridos basados en grafeno para los materiales de ánodo y cátodo.

8.2.1. Situación actual.

Los híbridos del grafeno están a la orden del día debido a que sustituyen de manera prometedora al grafeno puro eliminando los desafíos mencionados anteriormente que derivaban de la utilización de grafeno directamente como ánodo. Se emplean los óxidos de metales de transición, Sn, Si fósforo y los sulfuros metálicos como ánodos en baterías de iones de litio debido a su capacidad mayor en comparación con los carbonos.

Estos materiales sin embargo tienen una baja conductividad y baja estabilidad cíclica debido a la pulverización de los procesos de carga y descarga.

Los materiales de cátodo más utilizados son el LiCoO_2 , el LiMn_2O_4 y el LiFePO_4 para baterías de iones de litio pese a su baja conductividad electrónica y por tanto una pobre capacidad de tasa. Para mejorar la conductividad de estos materiales se les añade carbono como el grafeno mejorando los rendimientos en cuando a conductividad se refiere. La fusión del grafeno con estos materiales además proporciona separadores que reducen el reapilamiento del grafeno, manteniendo la alta superficie y suficientes canales de difusión de iones.

Otra de las ventajas que tienen los híbridos de grafeno es que eficiencia coulombica inicial puede mejorarse en comparación con el grafeno puro especialmente si se utiliza como ánodo. El grafeno además restringe las dilataciones y contracciones de volumen del otro componente otorgando una estructura muy estable al híbrido. Un ejemplo de esto es la combinación del grafeno con partículas de Fe_3O_4 envueltas por grafeno. El grafeno desempeña una función de confinamiento flexible tolerando los cambios de volumen de las partículas de Fe_3O_4 que inhiben el reapilamiento del grafeno otorgando así una estabilidad y capacidad de tasa mayores.

Otra combinación utilizada en los ánodos de las baterías es la utilización de grafeno y de partículas de silicio encapsulado donde el grafeno desempeña el papel de red conductora de electrones y amortiguador elástico.

En resumen, se pueden utilizar diseñar y construir nanoestructuras utilizando el grafeno como unidad de carbono y otros componentes con estructuras de nanopartículas mejorando así el rendimiento electroquímico de las baterías(Lv et al., 2016).

8.2.2. Oportunidades.

El uso de grafeno en la mejora del rendimiento electroquímico de los electrodos ofrece diversas oportunidades gracias a su capacidad para formar redes conductoras interconectadas y mejorar la estabilidad estructural. Se han desarrollado varios enfoques para integrar grafeno con otros materiales en estructuras a nanoescala, como nanopartículas, nanotubos y nanoláminas, lo que mejora la conducción electrónica y la difusión de iones. Por ejemplo, el crecimiento controlado de nanoláminas de TiO₂ sobre la superficie del grafeno ha demostrado una mayor capacidad a tasas ultrarrápidas. Asimismo, la inserción de grafeno en nanocintas de V₂O₅ ha mejorado la estabilidad estructural y la conductividad.

El grafeno también puede actuar como amortiguador en electrodos que experimentan grandes cambios volumétricos, como en los híbridos basados en silicio. En estos casos, los pliegues del grafeno acomodan la expansión del silicio sin fractura, mejorando su capacidad y estabilidad cíclica. Adicionalmente, la estructura de "concreto" con grafeno ha mostrado ser efectiva para estabilizar materiales basados en silicio, proporcionando una alta capacidad reversible y rendimiento estable durante múltiples ciclos.

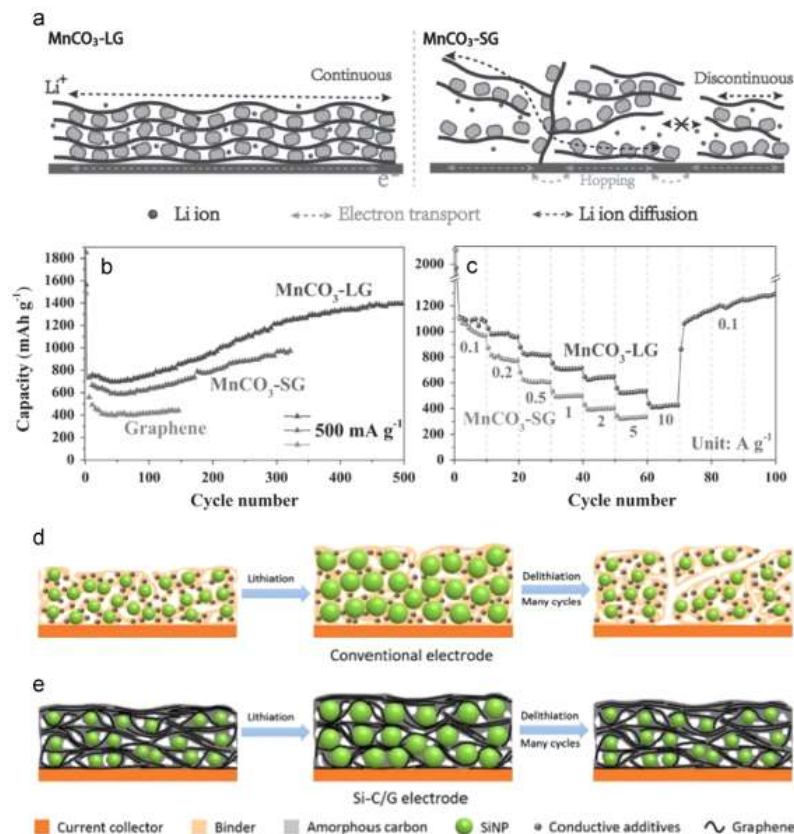


Imagen 24. Transporte de electrones e iones en electrodos de grafeno.

La imagen muestra varias representaciones esquemáticas relacionadas con el transporte de electrones e iones en diferentes tipos de electrodos para baterías de iones de litio. En la parte superior (a), se comparan dos tipos de materiales: MnCO₃-LG (gran área de grafeno) y MnCO₃-SG (pequeña área de grafeno). En MnCO₃-LG, el transporte de electrones es continuo, lo que facilita la difusión de iones de litio a través del material, mientras que en MnCO₃-SG, el transporte de electrones es discontinuo, lo que limita la difusión de los iones de litio.

Las gráficas (b) y (c) muestran el rendimiento de ciclo y la capacidad de tasa, respectivamente, para MnCO₃-LG, MnCO₃-SG y el grafeno. El gráfico (b) indica que MnCO₃-LG tiene una mejor capacidad de almacenamiento de carga a lo largo de muchos ciclos en comparación con MnCO₃-SG. En (c), se observa que MnCO₃-LG mantiene un rendimiento superior a diferentes tasas de carga y descarga en comparación con MnCO₃-SG.

Finalmente, las representaciones (d) y (e) muestran esquemáticamente el proceso de carga/descarga en un electrodo convencional de silicio (Si) y un electrodo mejorado basado en Si-C/G (silicio-grafeno-carbono). Se destacan las diferencias en la estabilidad estructural durante múltiples ciclos de litación y delitación. El electrodo Si-C/G parece tener una mejor integración de materiales conductores y aditivos, lo que evita la degradación observada en los electrodos convencionales de silicio tras varios ciclos.

8.2.3. Desafíos.

Pese a que los híbridos basados en grafeno presentan un rendimiento superior a los de grafeno puro existen algunos desafíos para su aplicación práctica.

El contenido de grafeno de los híbridos suele estar entre el 10% y el 20% del peso total del compuesto actuando como componente activo con alta capacidad. Demasiado grafeno no ayuda a mejorar la densidad de energía del dispositivo y debido a la porosidad del grafeno y su baja densidad la capacidad volumétrica se reduce.

En los materiales híbridos que se utilizan como cátodos el grafeno se utiliza como una estructura de carbono conductora únicamente y no influye este en la capacidad de la batería. Por ello la capacidad basada en el peso del híbrido no suele ser tan alta como los resultados reportados. La densidad baja del grafeno reduce la densidad de energía volumétrica de los materiales y dispositivos.

Para lograr reducciones de la cantidad de grafeno que eviten los problemas mencionados anteriormente se requiere de mucho trabajo. Uno de los estudios sobre este tema que se han llevado a cabo utiliza una red conductora para lograr reducir el contenido de carbono dispersando láminas de grafeno dentro

de las partículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) y una capa de carbono alrededor de las partículas de LTO formando de esta manera una red conductora eficiente. Con esta aplicación con tan solo un 0.4% de grafeno en peso y con un 0,8% de carbono en peso de recubrimiento se produce un rendimiento mucho mayor en comparación con un LTO sin grafeno que esté únicamente recubierto por carbono.

A mayores la utilización de grafeno para la difusión de iones litio puede no ser correcta si se aplica demasiado grafeno, ya que este obstaculizaría la difusión de los iones de litio. Por ello el recubrimiento con grafeno debe de ser parcial y no total ya que un recubrimiento total con grafeno produciría el aislamiento de los materiales activos del electrolito retrasando la difusión de iones mientras que con un recubrimiento parcial se logra un equilibrio entre una mayor tasa de transporte de electrones y una rápida difusión de los iones.

Los defectos en el grafeno tienen una influencia importante en la reacción electroquímica de la batería ya que pueden ayudar a la difusión de iones de litio a través del plano basal pese a que un número elevado de defectos disminuyen la conductividad del grafeno. La presencia de defectos reduce la barrera de energía para que los iones de litio se desplacen a través del grafeno facilitando así su desplazamiento mientras que estos actúan como centros de dispersión para los electrones, lo que disminuye su conductividad eléctrica. Por ello el número de defectos debe de ser óptimo logrando el mayor rendimiento de las baterías.

También es importante el contacto entre las superficies de los componentes, es decir el contacto interfacial para lograr un buen rendimiento electroquímico. La utilización de puentes de oxígeno en los nanosheets de NiO unidos al grafeno facilitan el salto de los electrones del grafeno al NiO y por lo tanto la litación, es decir la inserción de los iones litio en el material del electrodo durante la carga de la batería(Lv et al., 2016).

8.3. Grafeno para aplicaciones como aditivos conductores.

8.3.1. Situación actual.

Hoy en día se utiliza grafeno como conductor. En el cátodo tiene una concentración relativamente alta desde el 3% del peso hasta el 10% del peso. Mediante la utilización del grafeno se puede construir una red conductora flexible a través de un modo de plano a punto gracias a su estructura 2D mejorando el rendimiento electroquímico del LiFePO_4 .

La utilización del grafeno como aditivo mejora también el rendimiento electroquímico independientemente de las condiciones de ciclado. Aumentando la cantidad de carbono conductor, la resistividad eléctrica del electrodo disminuye hasta alcanzar el umbral de percolación, es decir el

mínimo porcentaje de carbono conductor presente necesario para formar una red conductora continua. Este umbral se sitúa en el 0,54% de peso para el grafeno(Lv et al., 2016).

8.3.2. Oportunidades.

Utilizando grafeno como aditivo se reduce la cantidad de carbono aditivo mejorando así la densidad de energía volumétrica.

Mediante la exfoliación del grafito a granel los electrones se liberan y se mueven más fácilmente resultando en una conductividad electrónica mayor. Estas láminas logran una conexión de las nanopartículas mediante el modo de plano a punto con una eficiencia máxima de contacto maximizando en consecuencia la densidad de energía volumétrica del electrodo.

Utilizando nanopartículas de negro de carbón rellenando los huecos de materiales que contienen nanotubos de carbono se logra una buena conexión de estos nanotubos formando redes conductoras sólidas y mejorando en consecuencia la conductividad eléctrica. El umbral de percolación bajo rellenos mixtos es de 0,2% de nanotubos de carbono y 0.2% de negro de carbono. Por ello, se logra disminuir el umbral de percolación utilizando aditivos conductores en el electrodo(Lv et al., 2016).

8.3.3. Desafíos.

La conductividad del grafeno que deriva químicamente siempre es inferior a la del negro del carbón y los nanotubos de carbono siendo necesario la optimización de la conductividad del grafeno. Además, el grafeno puede obstaculizar la difusión de iones de litio en electrodos y baterías comercializadas debido a que las baterías muestran una polarización fuerte con una tasa relativamente alta.

Otro factor que influye en el rendimiento a alta tasa de un electrodo de LiFePO_4 es el grosor del mismo debido a que a mayor grosor genera un camino de difusión de los electrones más largo amplificándose el efecto obstaculizador del grafeno aumentando en consecuencia la polarización y derivando en un peor rendimiento.

La dispersión uniforme del grafeno es algo a tener en cuenta de igual manera debido a que las partículas de grafeno tienden a formar aglomerados inseparables o incluso reagruparse para formar grafito como consecuencia de las fuerzas de van der Waals. Se han desarrollado varios métodos para contrarrestar el reagrupamiento de grafeno, pero pese al desarrollo de los mismos sigue habiendo problemas debido a la viscosidad de la suspensión y que la composición del electrodo de las baterías está estrictamente controlada por la industria debido a las medidas de seguridad y estabilidad cíclica que deben de cumplir. Para lograr esta dispersión se utilizan agentes dispersantes

como el N-metil-2-pirrolidona pese a que aún no se han desarrollado una técnica completamente eficiente para la producción de un aditivo comercial de nanotubos de carbono.

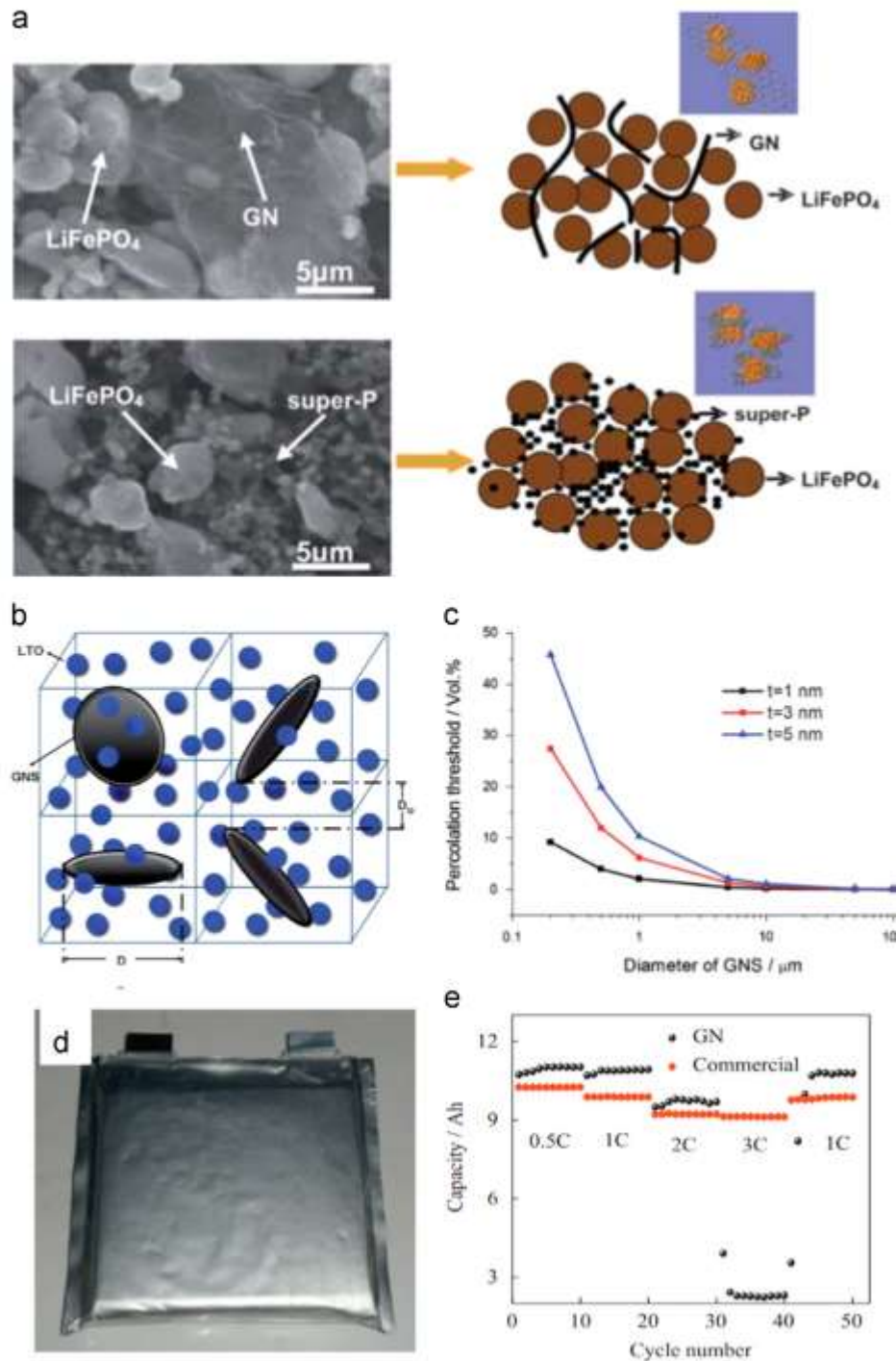


Imagen 25. Mecanismos de conducción y efectos de las dimensiones del grafeno en aditivos conductivos para baterías de LiFePO₄.

Esta imagen ilustra varios aspectos clave sobre el uso de grafeno y negro de carbono como aditivos conductivos en baterías de LiFePO₄. En la parte (a), se

comparan las superficies de LiFePO_4 combinadas con grafeno (GN) y con negro de carbono (super-P), destacando cómo el grafeno forma una red más organizada que mejora la conductividad eléctrica. En (b), se muestra un modelo tridimensional de un híbrido LTO-grafeno, ilustrando cómo el grafeno ayuda a crear una red interconectada para el transporte de electrones y iones, lo que mejora el rendimiento de la batería. En (c), se presenta un gráfico que analiza el efecto del tamaño del diámetro de las hojas de grafeno en el umbral de percolación, mostrando que las dimensiones más pequeñas de grafeno (GNS) requieren un menor volumen para alcanzar la conductividad. La figura (d) muestra una imagen de una celda de 10 Ah fabricada, utilizada para pruebas. Finalmente, en (e), se compara la capacidad de las celdas con diferentes tasas de descarga, donde las celdas con aditivos de grafeno mantienen una mayor capacidad bajo condiciones de alta descarga en comparación con las que utilizan negro de carbono.

8.4. Grafeno para aplicaciones de colector de corriente o recubrimiento del colector de corriente.

8.4.1. Situación actual.

Es necesario para cargar los materiales activos en la fabricación de baterías un colector de corriente metálico. Lograr utilizar un colector ligero eliminando esos metales que son indispensables hoy en día aportaría grandes ventajas a la batería.

Algunos de los colectores que se han utilizado son el de tereftalato de polietileno recubierto con grafeno como colector de corriente y poliacrilonitrilo sulfurado como material activo para ensamblar una batería de alta densidad de energía. Esta batería tiene una densidad de energía de 452Wh/kg con una retención de capacidad del 96.8% después de 30 ciclos.

Durante el proceso de carga y descarga, la corrosión continua del colector de corriente metálico deriva en un aumento de la resistencia interna de la batería. Utilizando óxido de grafeno como recubrimiento protector se logra evitar la corrosión del colector. Además, la utilización de óxido de grafeno unido al aluminio suprime la corrosión por picaduras causada por los aniones de PF_6 a través de la repulsión electrostática y la protección de la capa pasiva de Al_2O_3 ante la degradación a voltajes elevados. A mayores este papel protector de óxido de aluminio ayuda a disminuir la resistencia entre el colector de corriente y el material activo para facilitar el transporte de electrones(Lv et al., 2016).

8.4.2. Oportunidades.

La mejor aplicación para usar grafeno en este campo es la utilización de un colector de corriente flexible para dispositivos flexibles. Se han utilizado redes flexibles de grafeno 3D como colectores de corriente utilizando $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ como ánodo y LiFePO_4 como cátodo ensamblando una batería de iones litio

completa. Gracias a los electrodos híbridos se logra un transporte rápido de electrones e iones.

Se puede doblar una batería de iones litio si esta es delgada liviana y flexible hasta un radio de 5mm sin fallos estructurales ni pérdida de rendimiento.

Para lograr la reducción de la resistencia entre el colector de corriente y la capa activa se utiliza un recubrimiento de negro de carbón mejorando la adhesión de la capa y el colector como consecuencia directa. Esta reducción de resistencia puede llevarse a cabo también mediante la utilización de una lámina de aluminio recubierta con nanofibras de carbono. Se puede sustituir el recubrimiento de negro de carbón por grafeno reduciendo así el espesor del mismo y disminuyendo el peso y el volumen del colector de corriente ayudando así a la mejoría de la densidad de energía del dispositivo(Lv et al., 2016).

8.4.3. Desafíos.

Para aplicaciones prácticas se requiere de una elevada resistencia mecánica para un colector autoportante. Para una membrana de óxido de grafeno se pueden lograr gracias a las interacciones químicas unas propiedades mecánicas muy buenas. Estas interacciones químicas aumentan con la adición de iones metálicos.

Posterior a la reducción del grafeno en óxido de grafeno, debido a la eliminación de grupos funcionales las propiedades mecánicas de la membrana se deterioran y es por ello por lo que es necesario el desarrollo de un método de reducción que no reduzca la resistencia mecánica del grafeno. Utilizando ácido yodhídrico se logra la reducción de las películas de óxido de grafeno a películas de grafeno con una conducción elevada y flexibles. Otro método opcional es el ensamblaje utilizando grafeno químicamente reducido(Lv et al., 2016).

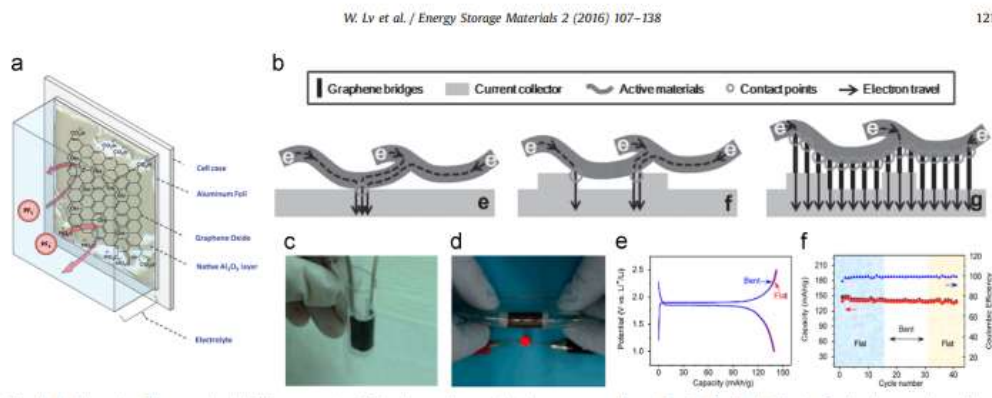


Imagen 26. Propiedades de inhibición de la corrosión del óxido de grafeno en colectores de corriente de aluminio.

La imagen muestra un esquema de cómo el óxido de grafeno (GO) puede inhibir la corrosión cuando se usa en colectores de corriente de aluminio. En la parte (a), se describe cómo la película de GO bloquea el flujo de iones y protege la capa de Al_2O_3 nativa, creando un contacto directo con la superficie de aluminio. En (b), se ilustra el transporte de electrones entre los materiales activos y el colector de corriente, utilizando puentes de grafeno para mejorar la conductividad. Las imágenes (c) y (d) muestran la flexibilidad de una batería de grafeno encapsulada, encendiendo un LED mientras está doblada. Los gráficos (e) y (f) comparan el rendimiento de la batería bajo condiciones de descarga en estados doblados y planos, destacando que la batería mantiene su capacidad de carga y descarga incluso después de ser doblada repetidamente.

8.5. Materiales basados en grafeno en baterías de próxima generación.

8.5.1. Baterías litio azufre.

8.5.1.1. Situación actual.

A diferencia de las baterías de iones litio, las baterías de litio azufre utilizan el azufre como cátodo y el litio como ánodo logrando una alta capacidad de 1672mAh/g con una energía específica de 2600Wh/kg. Como características principales tiene una alta densidad de energía, así como el bajo costo del azufre, pero baja conductividad eléctrica. Para solucionar estos problemas tradicionalmente se utilizaba carbono, pero la irrupción de la utilización de grafeno ha relegado a un segundo plano al carbono. Se han preparado híbridos de grafeno y azufre con estructura 3D tipo sándwich obteniendo una capacidad de carga reversible inicial de 1265,3 mAh/g gracias a la mejorada conductividad iónica. El grafeno de doble capa no apilado con alta área superficial puede encapsular eficazmente el azufre y las especies de polisulfuros.

La flexibilidad característica del grafeno permite recubrir o envolver la superficie de las nanopartículas logrando así confinar el azufre de manera efectiva. Para mejorar la retención del azufre se desarrolló una técnica que permite dopando con nitrógeno las esferas huecas de carbono una mayor retención del azufre en el cátodo mediante el confinamiento físico de las esferas huecas. Se logra con este método una capacidad de descarga inicial de 1360mAh/g.

El grafeno también se puede utilizar para construir redes jerárquicas conductoras de electrones de tipo sándwich con canales de difusión construidos a partir de nanotubos de carbono alineados y capas de grafeno para el almacenamiento de azufre. La capacidad reversible de esta aplicación

es de 1152mAh/g manteniéndose alrededor de 880 mAh/g a partir de los 80 ciclos.

Las estructuras ensambladas de grafeno 3D tienen un mayor número de ventajas como red eléctricamente conductora eficiente soporte mecánico robusto y espacio suficiente para una alta carga de azufre.

El grafeno por último se puede utilizar para construir un electrodo flexible para una batería de litio y azufre flexible(Lv et al., 2016).

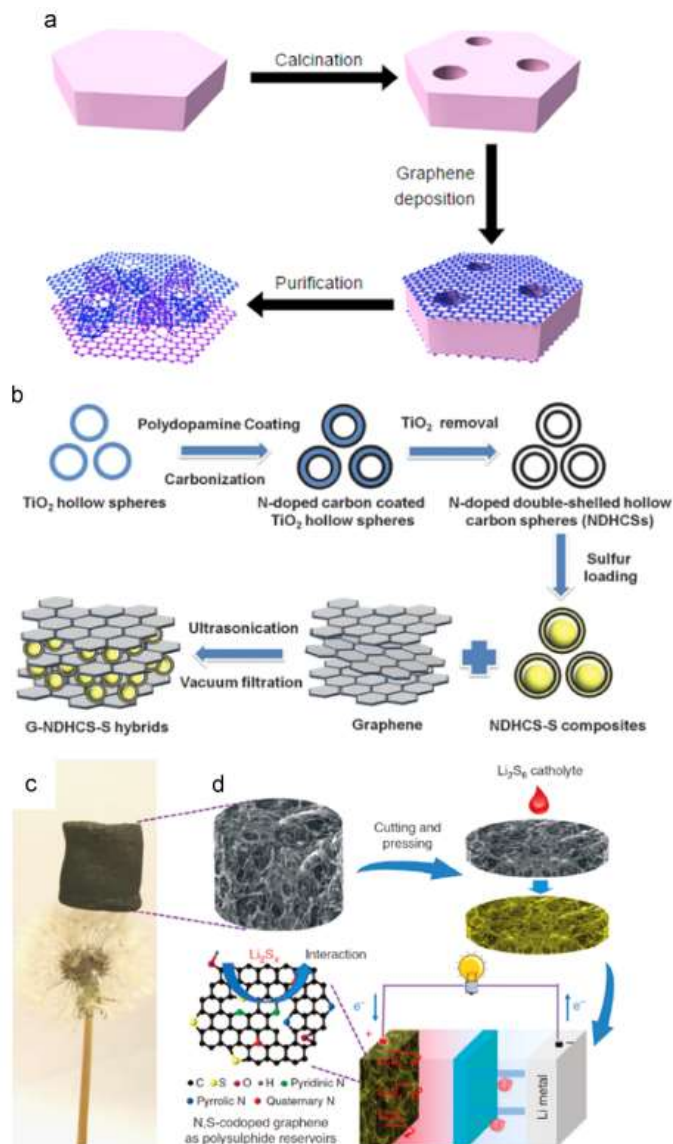


Imagen 27. Síntesis de grafeno de doble capa no apilado y fabricación de híbridos de esferas huecas de carbono con dopaje de nitrógeno.

La imagen presenta un esquema sobre la síntesis y fabricación de materiales híbridos basados en grafeno. En la parte (a), se describe el proceso de calcinación y deposición de grafeno sobre una estructura, seguido de la

purificación, obteniendo grafeno de doble capa no apilado. En (b), se muestra el proceso de recubrimiento de esferas huecas de TiO_2 con polidopamina, seguido de carbonización y eliminación de TiO_2 para producir esferas huecas de carbono dopadas con nitrógeno (NDHCS). Estas esferas luego se combinan con grafeno mediante filtración al vacío y ultrasonificación, y se les carga azufre para crear un material compuesto NDHCS-S. Las imágenes (c) y (d) ilustran un grafeno esponjoso, ligero y dopado con nitrógeno y azufre, representando cómo se prepara una célula con cátodo de polisulfuro utilizando este material.

8.5.1.2. Oportunidades.

El grafeno se utiliza tanto como conductor de carbono para la mejora del rendimiento electroquímico como barrera para contener el efecto shuttle en las baterías de litio azufre. En este tipo de estructuras de tipo sándwich el azufre queda contenido entre las membranas de grafeno.

Se ha demostrado que los grupos funcionales del óxido de grafeno reaccionan con los compuestos de azufre permitiendo la hibridación in situ con azufre. Uno de los métodos propuestos para este tipo de hibridación emplea H_2S para reducir el óxido de grafeno creando un híbrido de grafeno reducido mediante el uso de azufre que proporciona un rendimiento y estabilidad como cátodo en las baterías bastante bueno. Mediante el uso de esta técnica se permite la regeneración verde del gas H_2S que es bastante contaminante.

El uso de grafeno mejora la densidad de energía volumétrica del cátodo al empaquetar el azufre en carbonos porosos de alta densidad. La elevada carga de azufre es indispensable para lograr superar la densidad de energía volumétrica de las baterías de iones de litio. El uso de azufre puro como cátodo logra mejorar significativamente esta densidad.

El ánodo de litio de las baterías Li-S presenta riesgos de crecimiento de dendritas que pueden originar cortocircuitos y riesgos de incendio. Se propone recubrir el ánodo de litio con nanoesferas de carbono huecas o grafeno para limitar y controlar el crecimiento de las dendritas. Con el recubrimiento de grafeno se logra controlar este crecimiento de dendritas aplicando presión en la superficie del litio y previniendo reacciones secundarias. Mediante la utilización de una estructura de grafeno con interfase de electrolito sólido in situ se logra una inhibición efectiva de dendritas y se mejora la eficiencia coulombica hasta un 97% durante los 100 primeros ciclos (Lv et al., 2016).

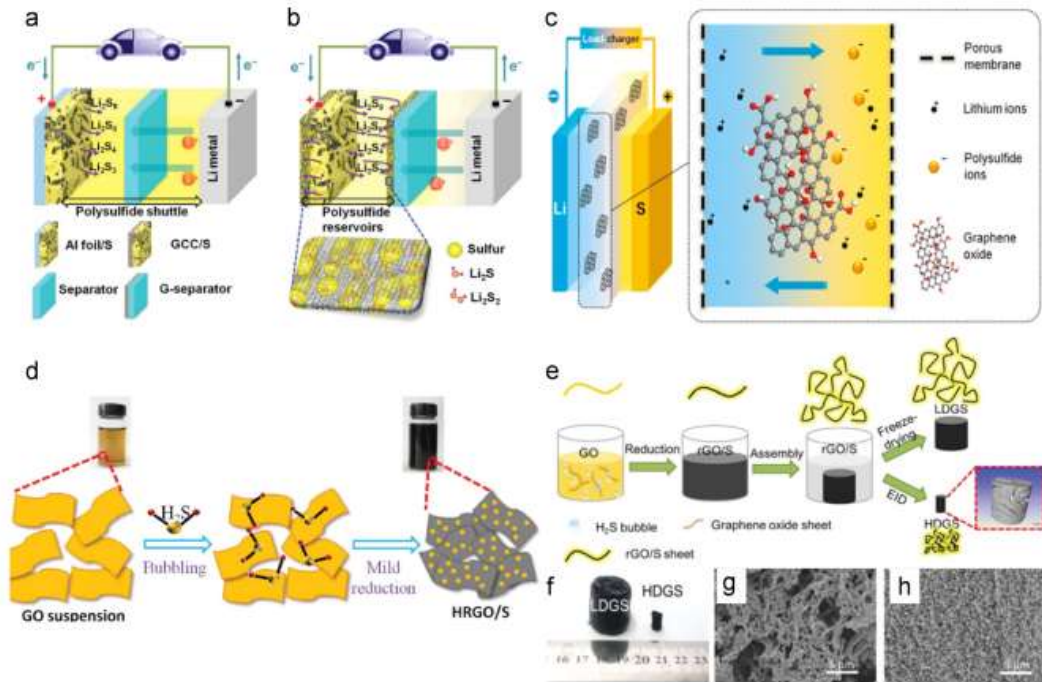


Imagen 28. Esquema de baterías de litio-azufre (Li-S) utilizando membranas de grafeno y reducción de GO con burbujeo de H_2S .

Esta imagen muestra diferentes conceptos relacionados con las baterías de litio-azufre (Li-S) y la aplicación del grafeno y sus derivados. En (a) se presenta el esquema de una batería Li-S convencional, mientras que en (b) se esquematiza una batería Li-S con una estructura tipo sándwich de grafeno, donde se resalta el efecto de transporte de polisulfuros reducido gracias a la membrana de grafeno. La parte (c) muestra cómo una membrana de óxido de grafeno (GO) incorporada a la batería de litio-azufre puede permitir un mejor flujo de iones de litio y controlar el transporte de polisulfuros, mejorando el rendimiento del sistema.

En (d), se ilustra el proceso de reducción de óxido de grafeno con gas H_2S , donde la suspensión de GO pasa por una fase de burbujeo y una reducción leve, resultando en una estructura de GO reducido (HRGO) combinado con azufre (S). La parte (e) muestra cómo se forma una estructura de ensamble de rGO/azufre de alta y baja densidad, y las imágenes (f), (g) y (h) muestran micrografías electrónicas de estos materiales, destacando las estructuras formadas y las diferencias de densidad. Estas innovaciones apuntan a mejorar la eficiencia y estabilidad de las baterías de litio-azufre mediante el uso de grafeno y sus derivados para gestionar el transporte de iones y la estabilidad estructural.

8.5.1.3. Desafíos.

Los principales desafíos del uso de grafeno en baterías de litio-azufre incluyen la baja porosidad del grafeno y el efecto inhibitor del grafeno en separadores. El grafeno 2D tiene una porosidad menor que el carbono poroso dificultando el

confinamiento de azufre y polisulfuros. Para evitar esto, se funcionaliza la superficie del grafeno o se recubre esta superficie con una capa de carbono poroso para mejorar de esta manera la capacidad de almacenamiento de azufre y su estabiliza cíclica. El efecto inhibitor del grafeno se experimenta cuando se usa como recubrimiento en separadores. El grafeno logra obstaculizar el movimiento de los polisulfuros como difusión de iones de litio lo que puede derivar en una disminución del rendimiento de alta tasa de la batería. Para lograr una optimización práctica en este contexto se requiere aún de investigación(Lv et al., 2016).

8.5.2. Materiales basados en grafeno para baterías de litio-oxígeno.

8.5.2.1. Situación actual.

Las baterías de litio-oxígeno son dispositivos de almacenamiento de energía de próxima generación con un gran potencial en aplicaciones automotrices debido a su elevada energía específica teórica (3500Wh/kg). Estas baterías implementan la utilización de electrodos de aire porosos como cátodos y metal de litio como ánodo reaccionando los iones de litio con el oxígeno en un electrodo poroso facilitando la reacción Li-O₂.

Los electrodos utilizados consisten en materiales de carbono poroso que se encargan de proporcionar transferencia de carga suficiente para las reacciones electroquímicas y espacio suficiente para alojar los productos de descarga. El óxido de grafeno reducido ha demostrado tener un alto voltaje de descarga similar al de un electrodo de platino y negro de carbón. Estas hojas de grafeno funcionalizadas han mostrado capacidades muy elevadas de unos 15000 mAh/g gracias a los nanoporos interconectados.

Existen desafíos como la diferencia de voltaje entre la carga y descarga de las baterías afectando esta diferencia a la eficiencia energética. Para abordar esto se necesita facilitar la reducción de oxígeno y la reacción de evolución de oxígeno mediante el uso de catalizadores. El grafeno se puede utilizar como capa conductora para soportar los catalizadores no carbonosos, mejorando la eficiencia de catalización. El grafeno poroso con cristales de rutenio tiene una alta actividad catalítica y una larga vida útil. El grafeno dopado con nitrógeno también puede ser utilizado para la catalización de oxígeno combinándose con catalizadores a base de metal mejorando significativamente la actividad catalítica(Lv et al., 2016).

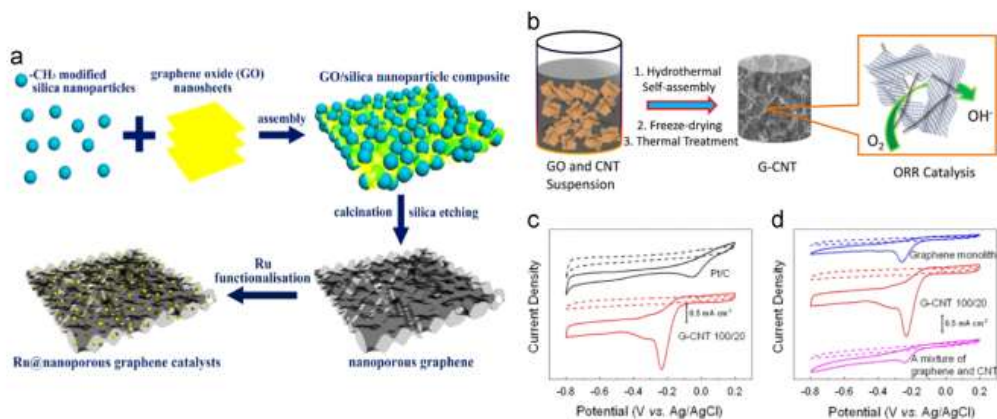


Imagen 29. Síntesis y caracterización de catalizadores de grafeno poroso y grafeno funcionalizado con rutenio (Ru).

La figura ilustra un esquema para la síntesis de catalizadores de grafeno poroso funcionalizado con rutenio y su aplicación en la catálisis de reducción de oxígeno (ORR). En la imagen (a), se muestra el proceso en el que las nanopartículas de sílice modificadas y las hojas de óxido de grafeno (GO) se ensamblan para formar un compuesto. Posteriormente, se lleva a cabo un proceso de calcinación y grabado de sílice que resulta en un catalizador de grafeno poroso funcionalizado con Ru.

La imagen (b) detalla el proceso de fabricación del material híbrido de grafeno y nanotubos de carbono (G-CNT), que se ensambla mediante un proceso hidrotérmico seguido de tratamiento térmico, produciendo una estructura adecuada para la catálisis ORR.

Las gráficas (c) y (d) presentan las curvas de voltametría cíclica de diferentes catalizadores, comparando el desempeño de G-CNT con el de catalizadores comerciales de Pt/C y otros materiales. Se observan las respuestas en electrolitos saturados con oxígeno y nitrógeno, mostrando que el grafeno funcionalizado con Ru y los híbridos de grafeno presentan un rendimiento mejorado en la catálisis ORR, haciéndolos materiales prometedores en este campo.

8.5.2.2. Oportunidades.

El ajuste de la superficie específica del carbono debe ajustarse para reducir las reacciones secundarias en las baterías de Li-O₂. El grafeno genera carbono poroso con tamaños y volúmenes de poros controlados mejorando como consecuencia la difusión del oxígeno. El grafeno funcionalizado puede actuar como catalizador no metálico de alto rendimiento en reacciones de reducción de oxígeno y reacciones de evolución de oxígeno mejorando de esta manera la durabilidad y la estabilidad de la batería.

Un importante avance es gracias a la implementación de grafeno la alta superficie específica y la conductividad del grafeno que logra mejorar la efectividad de las partículas catalizadoras cargadas en él. Demostraciones indican que el grafeno tiene una mayor eficiencia que el carbono poroso convencional cuando se usa este como soporte catalizador(Lv et al., 2016).

8.5.2.3. Desafíos.

Actualmente, no se ha logrado demostrar la influencia de los materiales del carbono en las reacciones de reducción de oxígeno y en las reacciones de evolución de oxígeno y como consecuencia directa en el rendimiento de la batería. Los materiales del electrodo de aire afectan a los productos de descarga de la célula Li-O₂, en concreto en la formación de Li₂O₂. La morfología y estructura del Li₂O₂ son parámetros importantes que afectan al rendimiento de la batería y por ello el ajuste de los mismos es de vital importancia(Lv et al., 2016).

8.5.3. Materiales basados en grafeno para baterías de iones de sodio (NIBs)

8.5.3.1. Situación actual.

Las baterías de iones de sodio han despertado un interés elevado como alternativa de bajo costo a las baterías de iones litio gracias a la abundancia y bajo costo del sodio, así como a su adecuado potencial redox, ligeramente inferior al del litio.

Como material de ánodo no se puede utilizar el grafito debido al mayor tamaño de los iones de sodio respecto a los iones de litio. El grafeno es una opción prometedora gracias a su capacidad de almacenamiento de iones a través de un proceso mediado por la superficie. La utilización de óxido de grafeno reducido mejora la capacidad a alta densidad de corriente en comparación con otros materiales de carbono logrando una capacidad de 141 mAh/g durante 1000 ciclos debido a su mayor conductividad eléctrica y mayores distancias entre las distintas capas permitiendo así el aumento del almacenaje de iones sodio.

El tratamiento del grafeno con hidrógeno mejora la capacidad de este. Otra manera de aumentar esta capacidad es mediante el dopaje con boro ya que este permite el aumento hasta 762 mAh/g. Con la creación de defectos en el grafeno podemos incrementar esta capacidad hasta un valor de 1450 mAh/g.

Otro enfoque utilizado para la mejoría de la capacidad de almacenamiento de sodio es la introducción de una estructura porosa en la superficie de grafeno aumentando de esta forma el espacio para almacenamiento de iones y mejorando la estabilidad del electrodo de esta forma. El carbono templado con

grafeno logra una retención superior al 92% después de 2000 ciclos. Las láminas de carbono poroso dopado con nitrógeno muestran un rendimiento superior con una capacidad elevada y una buena estabilidad cíclica.

La combinación del grafeno con otros materiales carbonosos como los óxidos metálicos y el fósforo mejoran el rendimiento electroquímico de los NIBs. Este tipo de híbridos muestran capacidades específicas iniciales altas como en el caso del fósforo-grafeno que es de 2077 mAh/g con una retención de capacidad del 95% después de 60 ciclos. El grafeno mejora en casos como el anterior la conductividad eléctrica y ayuda a mantener una capa de interfase de electrolito sólido estable.

Los materiales del cátodo como los óxidos de manganeso y los fluorofosfatos de vanadio sódico presentan un desafío importante debido a su baja conductividad electrónica e iónica. Como mejora posible se encuentra la introducción de grafeno que mejora esta conductividad y facilita la difusión de iones en este tipo de materiales(Lv et al., 2016).

8.5.3.2. Oportunidades.

El uso de grafeno en NIBs es muy similar al de las LIBs. Se requiere una distancia intercapas de 0.37nm para insertar los iones de sodio y se desean materiales con mayor distancia entre intercapas y baja porosidad en el ánodo de las NIBs. Se puede utilizar el grafeno para la construcción de una estructura ordenada a largo plazo. La utilización de óxido de grafito parcialmente reducido mantiene una estructura de capas ordenada a largo plazo y por lo tanto retiene un 73,92% de su capacidad después de 2000 ciclos.

Existe también un híbrido de carbono amorfo-grafeno en el cual el carbono se encarga de evitar el reapilamiento del grafeno formando así canales de difusión rápida de iones. El potencial del grafeno para la construcción de NIBs de alto rendimiento es elevado. La temperatura de recocido del papel de óxido de grafeno aumenta la capacidad de carga del litio mientras que la capacidad de carga del Na disminuye debido al mayor nivel de orden en las láminas de grafeno y la disminución del espacio intercapas derivado del aumento de la temperatura de recocido(Lv et al., 2016).

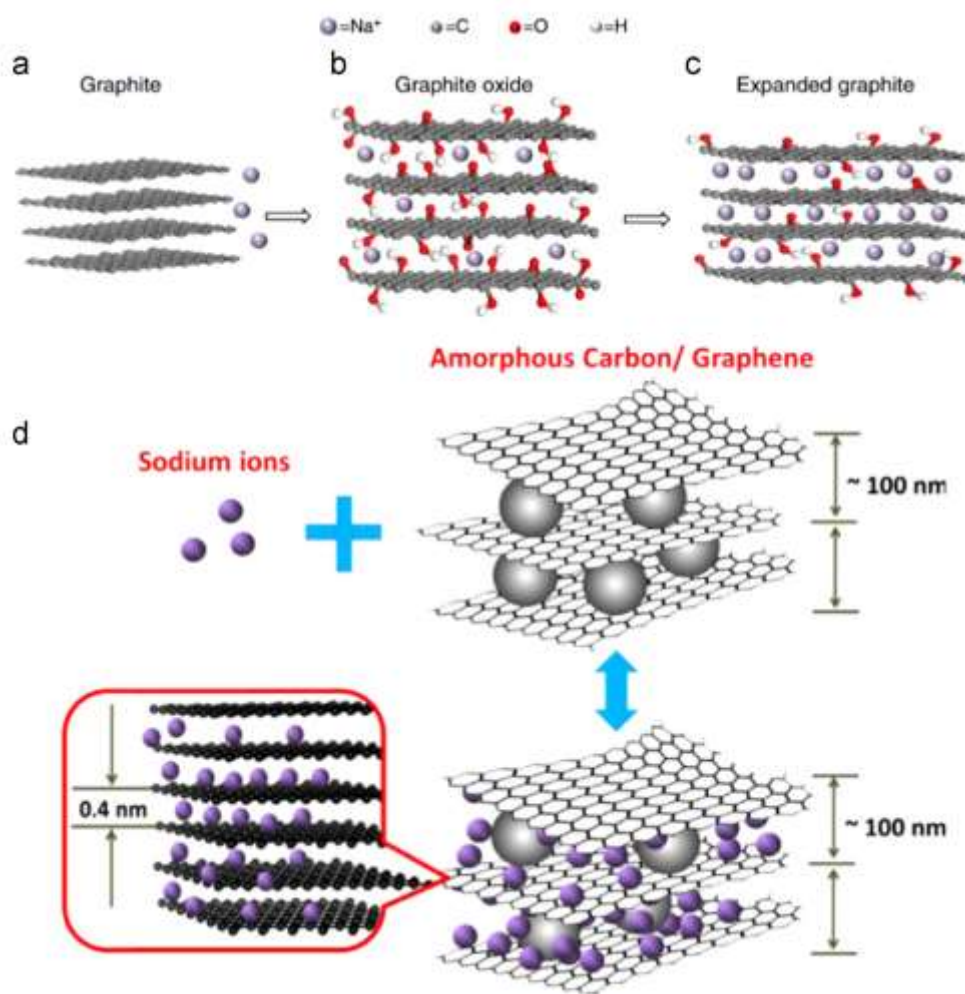


Imagen 30. Mecanismo de almacenamiento de iones de sodio en compuestos de carbono amorfo/grafeno.

La imagen ilustra el proceso de intercalación de iones de sodio en materiales basados en grafeno y carbono amorfo. En la parte (a), se muestra cómo los iones de sodio no pueden intercalarse electroquímicamente en el grafito debido al pequeño espacio interlaminar. En la parte (b), se observa cómo el óxido de grafito, al tener una mayor distancia entre las capas debido a la oxidación, permite la intercalación de los iones de sodio. La parte (c) muestra el grafito expandido, donde una mayor cantidad de iones de sodio puede ser intercalada gracias a la distancia interlaminar adecuada y a la reducción de grupos que contienen oxígeno. Finalmente, en la parte (d), se describe el mecanismo de almacenamiento de iones de sodio en los nanocompuestos de carbono amorfo y grafeno, donde los iones de sodio se almacenan de manera eficiente entre las capas de carbono y grafeno.

8.5.3.3. Desafíos.

Los principales desafíos existentes son la capacidad menor que tiene el grafeno puro en comparación con muchos carbones duros, carbones derivados

de la biomasa y esferas de carbono huecas. Para lograr mejorar esta capacidad se necesita un área superficial más grande para el material basado en grafeno, aunque como desventaja, esta área superficial grande reduce la eficiencia coulombica del primer ciclo debido a la formación de una interfase de electrolito sólido.

Se ha investigado a través de diversos estudios de qué manera se almacenan los iones sodio en el grafeno, llegando a una conclusión incierta sobre la forma de almacenamiento de iones de sodio. Esto es un problema debido a que se dificulta el diseño y la preparación de materiales basados en grafeno de alto rendimiento. La presencia de defectos facilita la adsorción de iones de sodio y su efecto aumenta cuando se encuentran átomos adosados en la zona defectuosa. La adsorción del sodio en el epóxido, compuesto químico que contiene un anillo con tres átomos de oxígeno unidos a dos átomos de carbono es más fuerte que la adsorción de sodio en el grafeno puro(Lv et al., 2016).

8.6. Grafeno en supercondensadores.

Los supercondensadores conocidos también como ultracapacitores se encargan del almacenaje de energía mediante la capacitancia de doble capa eléctrica y mediante la pseudocapacitancia.

La capacitancia de doble capa eléctrica almacena energía mediante la acumulación de cargas eléctricas en una doble capa formada en la superficie del electrodo al aplicar voltaje. Esta doble capa está compuesta de iones del electrolito que se adsorben electrostáticamente en la superficie del material del electrodo. Los materiales que se utilizan para este tipo de capacitancia son materiales como el grafeno que dotan de un gran área superficial y una elevada conductividad eléctrica al condensador. Una de sus principales ventajas es la alta estabilidad cíclica y una rápida respuesta debido a la independencia de las reacciones químicas lentas.

La pseudocapacitancia es un mecanismo de almacenamiento de energía mediante las reacciones faradaicas, es decir reacciones donde ocurre transferencia de electrones que ocurren en la superficie del electrodo. Este tipo de reacciones implican la oxidación y la reducción de los iones del electrolito en el material del electrodo. Para este tipo de supercondensadores se utilizan como materiales los óxidos metálicos y los polímeros conductores debido a que estos tienen la capacidad de realizar reacciones faradaicas. Este tipo de condensadores ofrece una mayor densidad de energía en comparación con los de doble capacitancia eléctrica teniendo menor estabilidad cíclica y una capacidad menor de tasa debido a que las reacciones químicas involucradas son más lentas(Lv et al., 2016).

8.6.1. Situación actual.

El grafeno utilizado para aplicaciones en supercondensadores se prepara mediante la exfoliación y reducción del óxido de grafito. Mediante la exfoliación térmica del óxido de grafito se obtuvo grafeno con una capacitancia 117F/g utilizando un electrolito de H₂SO₄. Con la reducción química de óxido de grafeno se obtuvo una capacitancia de 135F/g utilizando un electrolito de KOH y de 99F/g para la utilización de un electrolito orgánico. La capacitancia teórica es mucho más elevada a la obtenida experimentalmente debido a la agregación inevitable de grafeno durante la fabricación. Para evitar esta agregación se introducen otros componentes como nanotubos de carbono esferas de carbono o nanopartículas no carbonosas entre las capas de grafeno aumentando de esta forma la utilización de la superficie. También se puede utilizar una película SSG que es un material de grafeno que se forma durante el proceso de autoensamblaje dirigido por flujo. Esta película evita el reapilamiento de las láminas de grafeno funcionando como espaciador. Esta película se puede utilizar para ensamblar estructuras tridimensionales basadas en grafeno evitando la superposición de láminas bidimensionales.

La química superficial del grafeno juega un papel importante en el rendimiento capacitivo incluida la introducción de la pseudocapacitancia y la mejora de la capacidad de humectación. Una química superficial diferente conduce a un rendimiento electroquímico diferente y proporciona una forma de mejorar la densidad de energía de los materiales basados en grafeno. Utilizando el dopaje se logra un aumento del rendimiento capacitivo del grafeno, así como mejoras en su conductividad.

Una de las formas más importantes de mejorar la densidad de energía en los superconductores es mejorar el área superficial específica. La activación química del grafeno logra un aumento del área superficial específica mientras que la activación física se utiliza tanto como para mejorar el área superficial específica como para mejorar la capacitancia de los supercondensadores.

La densidad de energía no logra alcanzar los niveles requeridos con los métodos mencionados anteriormente y por ello se requiere de otros métodos para lograr este tipo de mejoras. La incorporación de materiales pseudocapacitivos es una forma de mejora de la densidad de energía utilizando materiales como los polímeros conductores polianilina, polopirrol, politiofeno y los óxidos metálicos o hidroxilos incluyendo el óxido de manganeso el óxido de zinc, el óxido de estaño, el óxido de rutenio hidratado el óxido de cobalto y el hidróxido de cobalto. La incorporación de nanopartículas de óxido o hidróxido metálico ayudará a prevenir la agregación de láminas de grafeno y la dispersión de las partículas sobre las láminas mejora su utilización debido a que cumple funcionalidades similares a los híbridos. En comparación con las láminas de grafeno individuales la estructura basada en grafeno 3D tiene una red

conductora continua y canales de difusión de iones además de un gran área superficial específica que favorece la carga uniforme de nanopartículas.

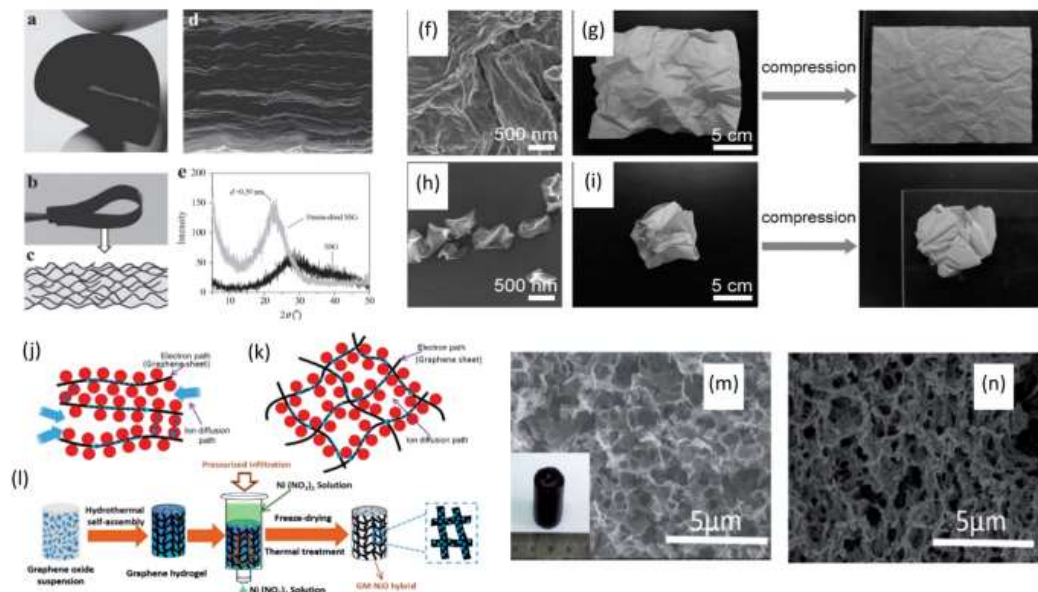


Imagen 31. Estructura flexible de películas SSG y proceso de hibridación de grafeno.

La imagen muestra varios aspectos del comportamiento y la estructura de las películas flexibles de grafeno SSG (Solución-Sólido-Gas). Las fotografías (a) y (b) destacan la flexibilidad de las películas SSG, mientras que (c) presenta un esquema transversal de la película SSG y (d) ofrece una imagen SEM de la estructura congelada y seca de la película. Las imágenes (g) e (i) ilustran cómo las láminas de grafeno arrugadas responden a la compresión, mostrando su capacidad para recuperar su forma tras ser presionadas. Las imágenes (j) y (k) ilustran la estructura interna de agregados de grafeno y el camino de los electrones e iones, lo que sugiere una alta conectividad para mejorar el rendimiento electroquímico. En (l), se detalla el método de infiltración presurizada para la hibridación de óxidos metálicos con grafeno, proporcionando una mejora en la difusión de iones y electrones. Las imágenes (m) y (n) muestran imágenes SEM de hidrogeles híbridos de grafeno y NiO, indicando la estructura porosa y la alta superficie de contacto, elementos cruciales para aplicaciones en baterías y supercondensadores.

Uno de los avances y enfoques del uso de materiales basados en el grafeno son el hidrogel de grafeno en forma de cilindro que permite un fácil movimiento de iones dentro de los poros bajo una fuerza externa. Se hacen crecer partículas de óxido metálico en el grafeno aplicando un proceso de reacción en múltiples etapas donde se mantiene la estructura porosa del marco de grafeno. Otro de los avances son los capacitores electroquímicos asimétricos donde el electrodo de carbono poroso de doble capa se reemplaza por un electrodo similar a una batería.

La orientación de las láminas de grafeno afecta significativamente a la difusión de iones, utilizándose para la fabricación de supercondensadores de alta frecuencia láminas de grafeno con disposición vertical con un área superficial específica elevada. Otro avance de este tipo es desarrollo de un método de fabricación de electrodos de óxido de grafeno reducido alineados verticalmente donde se observa una alta densidad de empaquetamiento y características electroquímicas volumétricas muy eficientes.

Los capacitores híbridos combinan un electrodo similar a una batería con un electrodo similar a un capacitor en la misma celda(Lv et al., 2016).

8.6.2. Oportunidades.

La fabricación de supercondensadores flexibles, livianos y miniaturizados basados en grafeno están a la orden del día. La importancia de fabricar dispositivos portátiles ha hecho que la capacidad de transportar los condensadores sea de vital importancia. Los electrodos flexibles de grafeno se preparan mediante la deposición de grafeno en sustratos flexibles como papeles esponjas o textiles. Este tipo de electrodos presentan problemas como la ralentización de la difusión de los iones en los electrolitos sólidos perjudicando en el rendimiento de los mismos.

Los microcondensadores flexibles se han utilizado como fuentes de micropotencia para la integración en circuitos electrónicos para futuros dispositivos portátiles.

Los supercondensadores todo en uno se construyen mediante la utilización de membranas o fibras de grafeno mostrando una buena estabilidad cíclica y capacidades de almacenamiento comparables a los superconductores de película delgada existentes. Los micro-supercondensadores muestran buena estabilidad cíclica y capacidades similares a los supercondensadores de película delgada existentes. Uno de los tipos de supercondensadores flexibles se fabrica utilizando fibras de grafeno y se denomina RGO-GO-RGO se ha obtenido mediante la reducción específica por región de una fibra de óxido de grafeno bajo irradiación láser donde las capas de óxido de grafeno reducido actúan como electrodos y el óxido de grafeno como separador integrados racionalmente en una única fibra de grafeno. Gracias a estas fibras se logra una flexibilidad mecánica elevada manteniendo un alto rendimiento de capacitancia.

Uno de los mayores problemas del grafeno es la baja densidad de energía volumétrica del mismo como consecuencia de su baja densidad. Los electrodos porosos, dotados con una elevada área superficial accesible para los iones son cruciales para lograr un almacenamiento de energía capacitiva electroquímica de alta densidad. Se logra construir un supercondensador con alta densidad

de energía volumétrica gracias a la compresión capilar de películas de gel de grafeno adaptativo en presencia de un electrolito no volátil. Otra solución a este problema es la utilización de una película híbrida de nanomalla de grafeno y nanotubos de carbono que muestra una alta densidad de energía y una capacitancia volumétrica elevada.

Se ha desarrollado una nueva ruta para crear un monolito de carbono altamente denso y poroso a través de un hidrogel de grafeno 3D utilizando para ello el proceso de autoensamblaje y eliminación controlada de agua. Este monolito presenta un rendimiento muy elevado gracias a una alta capacitancia volumétrica en un electrolito acuoso, siendo 376F/cm³ uno de los valores más elevados reportados hasta hoy en día. Gracias a los ricos grupos funcionales en este carbono de alta densidad ocurren reacciones de almacenamiento redox, siendo adecuado para capacitores de iones de sodio con alta densidad de energía volumétrica. Este material presenta unas capacidades muy interesantes para aplicarse en capacitores de manganeso, sodio y litio siendo la capacidad volumétrica de 132mA h/cm³ para corrientes de 0.05 A/g y manteniendo esta capacidad en 72 mA h/cm³ a una densidad de corriente 100 veces mayor(Lv et al., 2016).

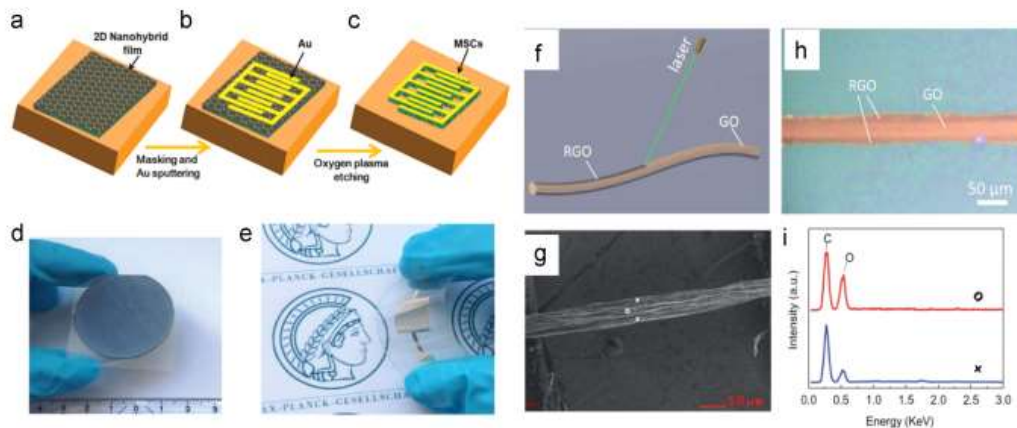


Imagen 32. Proceso de fabricación de micro-supercondensadores híbridos y caracterización de fibras de grafeno reducido.

La imagen ilustra el proceso de fabricación y caracterización de un micro-supercondensador (Micro-SC) híbrido en plano con dedos interdigitales, utilizando películas de nanohíbridos en 2D. El proceso de fabricación tiene varias etapas que se muestran en los esquemas (a), (b), y (c). Primero, una película híbrida en 2D se transfiere sobre un sustrato de silicio (a). Luego, se utiliza un enmascarado de fotolitografía y una deposición de un colector de corriente de oro (b). Finalmente, se realiza un grabado con plasma de oxígeno para definir la estructura interdigital y se aplica un electrolito de casting por goteo (c).

Las imágenes (d) y (e) muestran el resultado físico del dispositivo. En (d), se observa la flexibilidad de una película PZG (polímero conductor de grafeno), transferida sobre un sustrato flexible de PET, lo que demuestra la capacidad de estos materiales para ser utilizados en dispositivos portátiles o flexibles. En (e), se observa un micro-supercondensador flexible basado en dicha película.

Las imágenes (f) y (g) ilustran un esquema y una imagen de microscopio electrónico (SEM) que muestran la reducción láser de una fibra de grafeno oxidado (GO), formando una fibra compuesta por secciones de grafeno reducido (rGO) y grafeno oxidado. Esto se hace para mejorar las propiedades conductivas de las fibras. Finalmente, (h) muestra una imagen SEM de la fibra rGO-GO-rGO, mientras que (i) muestra un análisis de dispersión de energía (EDS) que revela la composición de las diferentes regiones de la fibra, donde "o" se refiere a las áreas de GO y "x" a las áreas de rGO.

8.6.3. Desafíos.

Pese a los notables y prometedores avances en la mejora de los supercondensadores logrando capacitancias específicas y densidades de energía superiores existen algunos desafíos a tener en cuenta.

La capacitancia del grafeno es uno de estos primeros desafíos a tener en cuenta debido a que no se ha logrado alcanzar el potencial teórico de la misma debido a la reapilación de las láminas de grafeno reduciéndose esta área superficial efectiva y la capacidad de almacenar iones. Pese a que los materiales basados en grafeno 3D están diseñados para evitar la reapilación del grafeno el volumen de los microporos es insuficiente derivando de esta manera en una baja capacitancia. Algunos materiales basados en el grafeno reportan una elevada capacitancia debido a la presencia de los grupos funcionales y de los capacitores de doble capa eléctrica que son supercondensadores que almacenan energía de manera electrostática sin involucrar reacciones químicas. Si se eliminasen estos grupos funcionales la capacitancia del grafeno se reduciría de manera muy considerable.

El control de la estructura de grafeno y la orientación de las láminas en los electrodos es otro desafío importante ya que una mala orientación impacta de manera negativa en el rendimiento y en la tasa de carga y descarga. El grafeno debe de tener una orientación vertical para este tipo de aplicaciones y se puede lograr esta estructura mediante bien el cultivo sobre el metal utilizando el método de deposición química de vapor o bien mediante la eliminación de manera rápida del agua en las estructuras de las membranas de óxido de grafeno.

Otro desafío importante es la mejora de los materiales híbridos ya que pese a que la adición de carbono poroso puede mejorar la capacitancia y optimizar la

estructura del material se requiere una mayor investigación para perfeccionar este tipo de materiales híbridos.

Por último, se debe de llevar a cabo una optimización de supercondensadores flexibles, ya que se requiere de una mejora de las propiedades del grafeno y una optimización de la configuración del dispositivo completo incluyendo los electrodos y el electrolito mejorando de esta forma la densidad de energía volumétrica y el rendimiento a tasa (Lv et al., 2016).

Tipo de Batería	Capacidad Específica (mAh/g)
Batería Li-ion Convencional	150-250
Batería Li-ion con Ánodo de Grafito	~372
Batería con Ánodo de Grafeno	500-1000
Batería con Grafeno Dopado (N o B)	199-235 (a 25 A/g)
Batería con Marco de Grafeno en 3D	>1000
Membrana de rGO (óxido de grafeno reducido) fototérmica	~156 (después de 1000 ciclos)
Membrana de Grafeno con Estructura Expandida	480 (a 1 A/g después de 100 ciclos)
Li-S (azufre-lítio)	1068.0
Li-S (azufre-lítio) a -40 °C	386.0
Li-S (híbrido grafeno-azufre 3D)	1265.3
Li-O ₂	15000.0
Li-O ₂ (electrodo funcionalizado con grafeno)	1152.0
Li-O ₂ (electrodo poroso de grafeno)	770.0
Li-O ₂ (electrodo decorado con nanocristales de Ru)	17700.0
Li-S (azufre-lítio)	1068.0

Tabla 9. Capacidades distintas baterías.

La tabla presenta diferentes tipos de baterías basadas en tecnologías de Li-ion, azufre y grafeno, proporcionando información clave sobre la capacidad

específica de cada una en mAh/g. En primer lugar, las baterías Li-ion convencionales tienen una capacidad que varía entre 150-250 mAh/g dependiendo de los materiales utilizados en el cátodo y ánodo, con ánodos tradicionales de grafito. Las baterías con ánodo de grafito tienen una capacidad teórica de aproximadamente 372 mAh/g, lo que refleja el valor máximo que se puede lograr cuando el grafito está completamente intercalado con iones de litio para formar LiC_6 . Las baterías con ánodo de grafeno muestran un aumento significativo en la capacidad, entre 500 y 1000 mAh/g, gracias a la mayor superficie del grafeno y su capacidad de facilitar la difusión rápida de iones. El grafeno dopado, con elementos como nitrógeno o boro, mejora la capacidad y la tasa de carga rápida, alcanzando entre 199 y 235 mAh/g a una corriente de 25 A/g. Las baterías que incorporan un marco de grafeno en 3D logran capacidades superiores a 1000 mAh/g debido a la estructura tridimensional que facilita la difusión de iones y mejora la superficie de contacto.

Otro tipo de tecnología incluye membranas de óxido de grafeno reducido (rGO) que, aunque muestran una capacidad más baja de alrededor de 156 mAh/g después de 1000 ciclos, mantienen una buena estabilidad a largo plazo. Las membranas de grafeno con estructura expandida alcanzan una capacidad de 480 mAh/g tras 100 ciclos a una corriente de 1 A/g, destacándose por la inclusión de polímeros que mejoran la expansión estructural y, por lo tanto, la capacidad. Las baterías de azufre-litio (Li-S) presentan capacidades elevadas, con un valor de 1068 mAh/g, lo que las convierte en una opción prometedora para aplicaciones de alta densidad energética, aunque a bajas temperaturas su rendimiento disminuye, como se observa en su capacidad de 386 mAh/g a -40°C . Las versiones híbridas de Li-S con grafeno en 3D pueden alcanzar capacidades de 1265.3 mAh/g, debido a la mejora en la conductividad y la estabilidad estructural. Las baterías Li-O₂, por otro lado, son teóricamente capaces de alcanzar hasta 15000 mAh/g, aunque este potencial aún enfrenta desafíos en la práctica.

En términos de mejoras específicas, los electrodos funcionalizados con grafeno en baterías Li-O₂ mejoran su capacidad hasta 1152 mAh/g, mientras que los electrodos porosos de grafeno logran 770 mAh/g. Las versiones decoradas con nanocristales de rutenio (Ru) alcanzan impresionantes 17700 mAh/g, mostrando el potencial de los nanomateriales para aumentar el rendimiento. Finalmente, las baterías Li-S muestran un rango de capacidad que puede llegar hasta 2600 mAh/g dependiendo de las mejoras estructurales aplicadas. En resumen, la tabla refleja los avances y las capacidades potenciales de las baterías basadas en grafeno, azufre-litio y litio-oxígeno, destacando el papel fundamental del grafeno en mejorar la capacidad, la eficiencia de carga y la durabilidad de las baterías avanzadas.

9. Uso del grafeno para células solares.

Con el crecimiento exponencial del uso de las energías renovables, en estos últimos años han aparecido nuevos dispositivos y tecnologías para la generación almacenamiento y utilización de la energía solar de manera eficiente. El sol es una de las mayores fuentes de energía existentes y su explotación se está llevando a cabo en muchos países del mundo predominando aquellos países donde el número de horas de sol es mayor durante todo el año como es el caso de España. La industria fotovoltaica por lo tanto está en auge invirtiendo en mejoras constantemente que permitan conseguir energía de manera más eficiente. Por ello se ha empezado a utilizar el grafeno en la industria fotovoltaica gracias a que este material tiene características importantes como una elevada transparencia óptica, una elevada movilidad de portadores, una brecha de banda nula y una gran resistencia mecánica. Se utilizan también algunos derivados del grafeno como el óxido de grafeno o el óxido de grafeno reducido combinados con diferentes grupos funcionales que otorgan características hidrofílicas facilitando de esta forma la estabilidad en disolventes. Además, su combinación con grupos oxigenados permite una mayor funcionalización del óxido de grafeno con otros materiales permitiendo así la fabricación de nuevas y novedosas composiciones.

La aplicación del grafeno se divide en diferentes categorías en los dispositivos fotovoltaicos. Las láminas de grafeno no producen luminiscencia detectable, los puntos cuánticos de grafeno en cambio, son materiales nanofluorescentes con propiedades muy buenas que desempeñan un papel importante en cuanto a la fotoluminiscencia detectable se refiere(Mahmoudi et al., 2018).

9.1. Aplicación de materiales basados en grafeno para células solares orgánicas (OSCs)

9.1.1. Grafeno como electrodo en células solares orgánicas.

Uno de los principales requisitos de los electrodos en las células solares orgánicas es que sean lo más transparentes posibles y que sean conductivos. Tradicionalmente se utilizaba óxido de indio dopado con estaño (ITO) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Estos óxidos tienen limitaciones, el ITO tiene inconvenientes como una elevada sensibilidad a los pH tanto altos como bajos y un elevado coste de preparación debido a la escasez del indio y la dificultad de la extracción del mismo debido a su naturaleza quebradiza. Para paliar estos problemas se han probado alternativas como la utilización de rejillas metálicas, nanocables metálicos y nanotubos de carbono y óxidos metálicos como alternativas. Estas alternativas no cumplen con las expectativas debido a la baja transparencia de estos materiales.

Otras investigaciones han utilizado materiales de grafeno como electrodos en células solares orgánicas como reemplazo del indio dopado con estaño debido a su elevada transparencia conductividad y flexibilidad. Las células solares orgánicas que implementan un ánodo y un cátodo de grafeno producen eficiencias de conversión de energía del 6,1% y del 7,1% respectivamente lo que es una conversión baja ya que la eficiencia típica se sitúa entre el 15% y el 22%.

La producción de grafeno CVD, es decir grafeno en deposición química en fase vapor ofrece una transparencia elevada y una conductividad mayor que el grafeno preparado mediante la utilización del método de Hummer. El método CVD produce láminas de grafeno de gran tamaño con una conductividad y transmitancia mayores. El grafeno producido por el método de Hummer contiene defectos estructurales que limitan la movilidad de los portadores de carga a través del grafeno y la conectividad de la red.

La transmitancia es un factor clave para el rendimiento de las películas de grafeno, siendo inversamente proporcional a la conductividad y el grosor. Los electrodos basados en óxido de grafeno tienen una transparencia mayor que los basados en grafeno CVD debido a su morfología.

La utilización de grafeno multicapa es más ventajoso que la producción del grafeno monocapa debido a su mayor conductividad y menor difusión de aire mejorando la estabilidad del dispositivo.

La fabricación de grafeno mediante exfoliación líquida logra una resistencia de 15, 20 y 8 k Ω con transparencias del 93%, 88% y 83% para el grafeno de una, dos y tres capas. Es imprescindible que haya equilibrio entre la transparencia y la conductividad del grafeno para los electrodos transparentes y conductores. La transparencia está relacionada con la resistencia de lámina (R_s) y la conductividad óptica y bidimensional. Esta relación toma valores de figura de mérito (FOM), parámetro para evaluar la calidad de un material que relaciona el equilibrio entre la transparencia óptica y la conductividad eléctrica de un material siendo 0.7, 4.5 y 11 para el grafeno de una, dos y tres capas respectivamente. El objetivo del FOM es un valor de 35 para electrodos transparentes y conductores siendo los valores logrados mucho menores que el valor objetivo. Para lograr mejorar el grafeno y estos valores del FOM se utiliza el dopaje químico y la inducción por sustrato ya que estos pueden mejorar la conductividad y la transparencia hasta un valor de un 91%.

El grafeno CVD tiene un mayor rendimiento que el grafeno derivado del óxido de grafeno y exfoliado químicamente debido a su mayor calidad y mejor conductividad por ello es mejor a la hora de utilizarlo en los electrodos de las células solares orgánicas. Los principales desafíos de este tipo de grafeno son

la dificultad de la producción en masa y tratamientos post-síntesis de transferencia y depósito de sustratos además de que las características del grafeno conductivo pueden verse afectadas por el procedimiento de preparación debido a las tensiones internas del grafeno que pueden alterar su estructura y las propiedades electrónicas.

El uso del óxido de grafeno reducido proporciona ventajas frente al grafeno gracias a su capacidad de formación de coloides acuosos estables y el desarrollo de un enfoque simple para la producción a gran escala de dispersiones acuosas de grafeno(Mahmoudi et al., 2018).

Configuración de la celda	T (%)	R _s (Ω/sq)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
GR/PEDOT /PTB7 /TiO ₂ /Al	90.6	214	12.9	0.71	65.0	6.0
Grafeno/ZnO/PTB7 /MoO ₃ /Ag	92.0	300	14.1	0.72	65.7	7.1
Grafeno/PEDOT /MoO ₃ /PTB7 /Ca/Al	86.0	214	14.4	0.72	67.3	7.0
Grafeno/PEDOT /P3HT /LiF/Al	88.0	392	9.2	0.58	57.7	3.0
Ag/P3HT /PEDOT /grafeno	97.0	276	10.26	0.58	41.9	2.49
Ag/P3HT /PEDOT + Au/grafeno (capa simple)	97.0	276	10.10	0.59	45.0	2.68

Ag/P3HT /PEDOT + Au/grafeno (doble capa)	- 95.0	105	10.61	0.59	45.7	2.74
Ag/P3HT /PEDOT + Au/grafeno (triple capa)	- 92.0	75	10.38	0.60	49.4	3.08
GD/GR/PEDOT /P3HT /TiO2/Al	74.1	610	8.14	0.55	47.7	2.14
PET/FGO/PEDOT /P3HT /TiO2/Al	65.0	3.2k	4.39	0.561	32.0	0.78
Au/grafeno/Al/TiO2/P3HT	96.0	1.2k	8.55	0.6	50.1	2.58
Au/grafeno/PEDOT /P3HT /TiO2/Al	- 87.0	-610	9.03	0.60	47.4	2.58
Grafeno/PEDOT /P3HT /Al	- 87.0	400	10.2	0.62	25.2	2.38

Tabla 10. Comparación de transmitancia (T), resistencia (R_s) y parámetros fotovoltaicos para celdas solares orgánicas fabricadas con electrodos de grafeno.

La tabla compara la transmitancia (T), resistencia (R_s) y parámetros fotovoltaicos de celdas solares orgánicas con electrodos de grafeno. Se observan las configuraciones de celdas que varían en combinaciones de materiales como grafeno, PEDOT, plata (Ag) y otros componentes fotovoltaicos. La transmitancia (T) oscila entre 65% y 97%, donde una mayor transmitancia favorece la absorción de luz, mientras que la resistencia (R_s) varía de -610 Ω /sq a 3.2k Ω /sq, con una menor resistencia mejorando la conductividad eléctrica

Los parámetros fotovoltaicos muestran que la densidad de corriente (J_{sc}) varía de 4.39 a 14.4 mA/cm², el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) está entre 0.56 V y 0.71 V, el factor de llenado (FF) va de 42.7% a 70.1% y la eficiencia de conversión de potencia (PCE) oscila entre 2.38% y 7.1%, siendo este último valor alcanzado en la configuración de grafeno/ZnO/PF7/Al

9.1.2. Grafeno como material aceptador de cargas en células orgánicas solares (OSCs).

El material aceptador de carga más utilizado en las células orgánicas solares es el fullereno. Este material es una forma alotrópica del carbono que se caracteriza por una estructura molecular esférica formada únicamente por átomos de carbono. Para lograr una mejora en el rendimiento del dispositivo es necesario una modificación del éster metílico del ácido fenil-C61-butírico (PCBM), derivado del fullereno C60 que se emplea como material aceptador de electrones en estos dispositivos fotovoltaicos orgánicos, como las células solares orgánicas. Esta modificación es complicada debido a la estructura que tiene el PCBM. Su funcionamiento es simple, cuando el polímero fotovoltaico donante absorbe luz solar, los fotones excitan los electrones generando excitonas (pares de electrón-hueco) mientras que el PCBM captura esos electrones permitiendo que el hueco permanezca en el donante.

El uso de grafeno como material aceptador de carga exhibe una mayor movilidad de carga lo que es más adecuado para la modificación química y el ajuste de la brecha de la banda energética en comparación con el fullereno. La estructura 2D conjugada permite la separación de excitones más rápida y una transferencia de carga eficiente por lo que el grafeno se postula como una alternativa eficiente al uso del PCBM.

La primera aplicación de grafeno en las células orgánicas solares data de 2008 donde se utilizó el grafeno en combinación con el P3HT y el P3OT como material aceptador. El P3HT es un polímero semiconductor orgánico utilizado en la fabricación de las OSCs que se utiliza como material donante de electrones. Cuando este polímero absorbe la luz solar se generan excitones que luego pueden ser separados en cargas libres permaneciendo el hueco en el P3HT y el electrón siendo transferido a un aceptador. El P3OT es otro polímero semiconductor que actúa como material donante de electrones, pero con un comportamiento ligeramente distinto al del P3HT. Un experimento utilizó el polímero semiconductor P3DT como donante combinado con grafeno logrando una menor emisión fotolumínica, es decir se logró disminuir la energía emitida tras absorber los fotones del material mejorando así el rendimiento utilizando un 5% de grafeno funcionalizado.

En estos dispositivos deben de adaptarse y optimizarse los materiales para obtener la máxima eficiencia en la conversión de la energía solar en corriente

eléctrica. Para lograr una extracción de carga eficiente se debe lograr que la brecha de energía entre los orbitales más bajos no ocupados del donante y del aceptador estén en el orden de 0.3eV para garantizar una extracción de carga eficiente. Además, la brecha de banda del donante tipo-p debe de ser tan baja como 1.5eV para lograr una mayor absorción de luz.

Se desarrollaron estudios sobre combinaciones de materiales donde se encontró que los hexabenzocoronenos triangulares basados en grafeno en conjunto con el P3HT presentan niveles de HOMO/LUMO adecuados para una superficie de carga y extracción de huecos/electrones, es decir niveles de orbital molecular ocupado más alto y orbital molecular no ocupado más bajo adecuados. Además, se utilizó el el ácido 1-pirenocarboxílico combinado con óxido de grafeno reducido como reemplazo del PCBM en las células solares orgánicas.

La dispersión a nanoescala de las fases donante es esencial para lograr una mayor tasa de conversión de fotones a corriente. Se necesita un diseño y estudio cuidadoso para que el grafeno sea utilizado como material aceptor de electrones debido a que presenta unas características fotovoltaicas inferiores a los derivados de fullereno(Mahmoudi et al., 2018).

9.1.3. Grafeno como capa de transporte de huecos.

En las células fotovoltaicas orgánicas un fotón es absorbido por un polímero semiconductor en un compuesto bi-continuo de un donante de electrones y un aceptador de electrones. Este compuesto bi-continuo se denomina heterounión volumétrica. En el contacto entre los electrodos y los materiales donante-aceptador ocurren corrientes de fuga por lo que la minimización de estas es de vital importancia para alcanzar buenos valores de rendimiento. Para lograrlo, se emplean capas funcionales entre la capa fotoactiva (capa con donantes y aceptores) y los electrodos encargados de la extracción y recolección de cargas.

La capa de transporte de huecos es una capa intermedia en las células solares orgánicas que transporta los huecos y bloquea los electrones, colaborando en la recolección eficiente de cargas. Se requiere para ello, la utilización de materiales de tipo-p con una amplia brecha de banda y una elevada función de trabajo que facilite el transporte de huecos. El material más utilizado para la capa de transporte de huecos es el polímero orgánico poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) dopado con ácido poli(naftalensulfónico) (PSS). Este material tiene una acidez elevada lo que puede ser perjudicial causando corrosión en el óxido de indio dopado con estaño y facilita la degradación del dispositivo debido a la absorción de agua. Sustituyendo el PEDOT por otros materiales como el óxido de grafeno mejora la estabilidad y eficiencia del dispositivo.

Para aplicaciones de transporte de huecos y electrones es necesario crear grafeno de tipo-p y de tipo-n, utilizando el dopaje del grafeno mediante átomos metálicos y átomos no metálicos. El grafeno dopado con Au, Pt, S y B o con óxidos metálicos tipo-p da lugar a grafeno de tipo-p mientras que el dopado con Cu, N y Al o con óxidos metálicos de tipo-n da lugar a grafeno de tipo-n. Insertando moléculas orgánicas o oxígeno molecular utilizando tratamientos térmicos logramos producir grafeno de tipo-p mientras que utilizando la unión de moléculas como el ácido pirenocarboxílico con grupos funcionales electronegativos se crea el grafeno de tipo-n.

El uso de grafeno reducido con p-Toshidrazida como capa de transporte de huecos en un dispositivo de células solares orgánicas resultó en la mejora significativa de la eficiencia de conversión de energía aumentando hasta un 3.7% esta eficiencia. Este óxido reducido muestra además una estabilidad mayor a largo plazo frente a la exposición al aire en comparación al PEDOT.

El grosor del óxido de grafeno como capa de transporte de huecos en las células solares orgánicas tiene una gran influencia disminuyendo la eficiencia de conversión de energía si aumenta el grosor de la capa de óxido de grafeno. Esto se debe a que los grosores mayores incrementan la resistencia en serie del dispositivo, afectando negativamente a la corriente y eficiencia.

El óxido de grafeno reducido funcionalizado con nanopartículas de plata muestra una conductividad elevada y mejora la separación y transporte de carga en las células solares orgánicas logrando mejoras notables de hasta un 42% del rendimiento de conversión de energía(Mahmoudi et al., 2018).

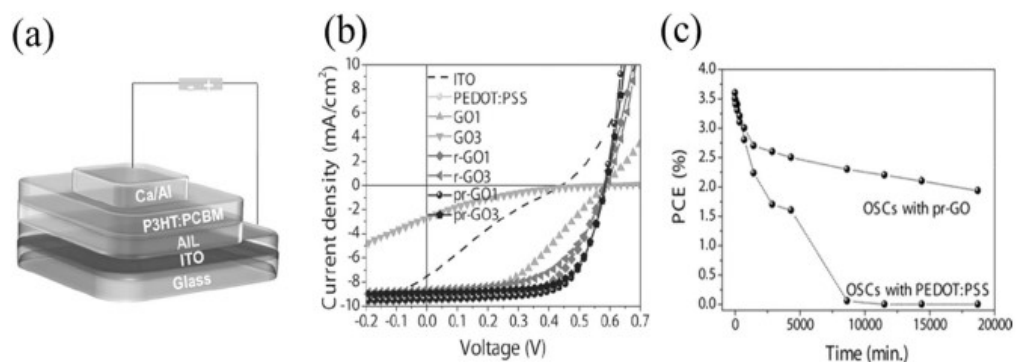


Imagen 33. Estructura y rendimiento de celdas solares orgánicas (OSCs) con diferentes capas de ánodo interfacial.

Imagen a: Se muestra la estructura del dispositivo de las celdas solares orgánicas (OSCs) basadas en diferentes capas de ánodo interfacial. En esta imagen, se puede observar la disposición de las distintas capas que forman la celda: desde la base de vidrio, el ITO (óxido de indio y estaño), la capa de interconexión anódica (AIL), el P3HT

(el material activo) y finalmente el cátodo de Ca/Al. Esta disposición es fundamental para la correcta operación de las celdas solares orgánicas.

Imagen b: Se representan las curvas J-V (densidad de corriente versus voltaje) para diferentes configuraciones de OSCs utilizando distintas capas de ánodo interfacial (ITO, PEDOT, GO1, GO3, r-GO, pr-GO). Estas curvas son esenciales para evaluar el rendimiento fotovoltaico, y se observa que diferentes capas de interfaz conducen a diferentes respuestas eléctricas, lo que impacta directamente en la eficiencia del dispositivo.

Imagen c: Se muestra la evolución de la eficiencia de conversión de potencia (PCE) en el tiempo para dos configuraciones de OSCs: una basada en PEDOT y otra con una capa interfacial de pr-GO (óxido de grafeno reducido). Se aprecia que las OSCs con pr-GO tienen una mayor estabilidad en el tiempo en comparación con las basadas en PEDOT, lo que sugiere una mejor durabilidad cuando se exponen al aire.

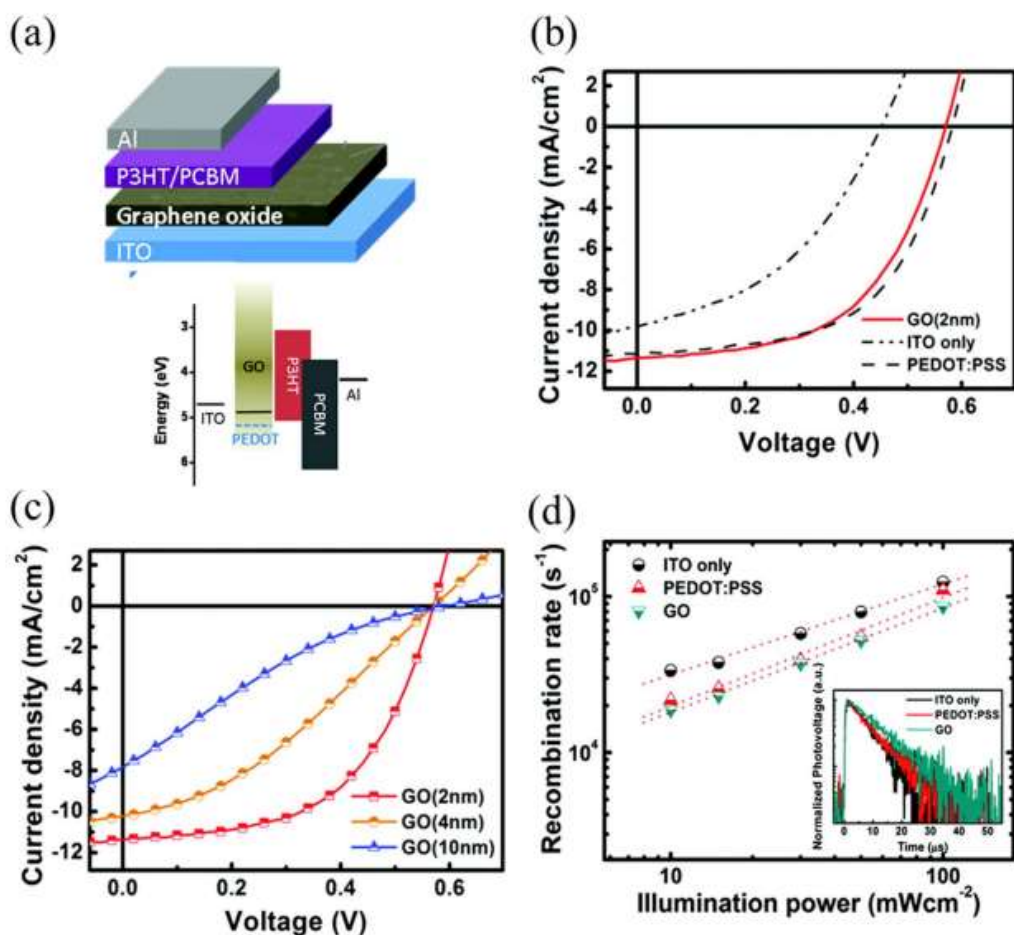


Imagen 34. Análisis del rendimiento fotovoltaico de celdas solares orgánicas (OSCs) con capas de óxido de grafeno de distintos espesores.

Imagen a: Se muestra el esquema estructural de una celda solar fotovoltaica orgánica (OSC), compuesta por capas de ITO (óxido de indio y estaño), óxido de grafeno (GO), P3HT (material activo) y Al (aluminio) como electrodo superior. Se incluye también un diagrama de niveles de energía, que compara las alineaciones de banda de energía entre los diferentes materiales (ITO, PEDOT, GO) y cómo facilitan el transporte de electrones y huecos en el dispositivo. Esto es clave para entender la eficiencia de las OSCs.

Imagen b: Se representan las características corriente-voltage (J-V) de dispositivos fotovoltaicos que no usan capa de transporte de huecos (hole transport layer, HTL). Se comparan tres configuraciones: solo ITO, con PEDOT, y con una capa de 2 nm de óxido de grafeno (GO). Se observa que las OSCs con la capa de GO tienen una mejor densidad de corriente, lo que sugiere que el GO mejora la eficiencia del dispositivo en comparación con el uso solo de ITO o PEDOT.

Imagen c: Se muestra la variación de las curvas J-V de las celdas OSC con diferentes espesores de la capa de GO (2 nm, 4 nm, y 10 nm). Se nota que el espesor de 2 nm ofrece la mejor densidad de corriente y rendimiento, mientras que espesores mayores, como 10 nm, disminuyen la eficiencia del dispositivo.

Imagen d: Se representa la tasa de recombinación de carga frente a la potencia de iluminación para diferentes configuraciones (solo ITO, PEDOT, y GO). Los dispositivos con GO presentan tasas de recombinación más bajas en comparación con los que usan PEDOT, lo que sugiere que el GO mejora la separación de cargas y, por tanto, la eficiencia del dispositivo. El recuadro inserto muestra la curva de decaimiento transitorio fotovoltaico, confirmando la mayor eficiencia de los dispositivos con GO.

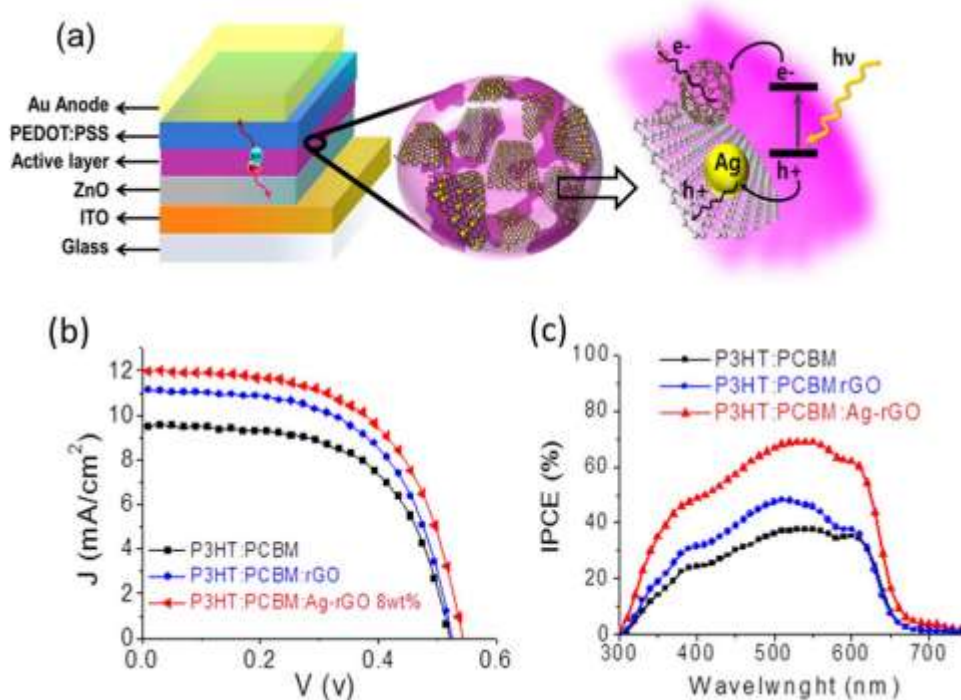


Imagen 35. Mejora del rendimiento de celdas solares orgánicas mediante la incorporación de óxido de grafeno reducido con nanopartículas de plata (Ag-rGO).

Imagen a: Muestra el esquema de la estructura de una celda solar BHJ (bulk heterojunction) que utiliza una capa activa de P3HT con óxido de grafeno reducido (rGO) y nanopartículas de plata (Ag). Se detallan las diferentes capas del dispositivo, que incluyen: vidrio, ITO, ZnO, la capa activa (P3HT), PEDOT, y el ánodo de Au (oro). El esquema a la derecha ilustra la función de las nanopartículas de plata (Ag), que ayudan en la conducción y selección de carga, mejorando la separación de electrones y huecos, lo que favorece la eficiencia del dispositivo.

Imagen b: Muestra las curvas corriente-voltage (J-V) de las celdas solares con tres configuraciones: P3HT(negro), P3HT/rGO (azul) y P3HT:PCBM(rojo). La celda con la capa activa de P3HT:PCBM(rojo) presenta un rendimiento significativamente superior en términos de densidad de corriente, lo que indica una mayor eficiencia en la generación de electricidad.

Imagen c: Presenta el espectro de eficiencia cuántica externa (IPCE) para las mismas tres configuraciones de celdas. Nuevamente, la configuración P3HT:PCBM (rojo) muestra la mayor eficiencia en todo el rango espectral, lo que implica que la incorporación de nanopartículas de plata mejora la respuesta de la celda solar a la luz en una amplia gama de longitudes de onda.

9.1.4. Grafeno como capa de transporte de electrones (ETL).

La capa de transporte de electrones tiene un papel fundamental en la mejora de la eficiencia del cátodo en la recolección y extracción de los portadores de carga negativos. Para lograr que esto ocurra de manera eficiente el material de extracción de electrones debe de tener una baja función de trabajo, lo que facilita la creación de un campo eléctrico interno a través de la capa activa y el transporte eficiente de electrones hacia el cátodo.

Los materiales ETL son algunos como el fluoruro de litio, los semiconductores de tipo-n como el TiO₂, el TiO_x, o el ZnO además de los semiconductores orgánicos de tipo-n como el BCP (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina) o los polímeros conjugados.

La utilización el grafeno como capa de transporte de electrones proporciona buen rendimiento a las células solares. La combinación de óxido de grafeno reducido con ZnO mejora un 36% el rendimiento de las células solares, actuando el óxido de grafeno reducido como capa tampón de tipo-n en un dispositivo de ZnO combinado con óxido de indio dopado con estaño. El dispositivo sin la inclusión de óxido de grafeno reducido muestra una eficiencia solo del 3,06% de eficiencia de conversión de energía mientras que si se incluye este óxido se logra un aumento de la corriente de cortocircuito, del factor de llenado y mejoras de eficiencia de conversión de energía del 4,1%.

El uso de grafeno CVD, es decir grafeno por deposición química en fase vapor oxidando posteriormente este mismo y aplicándolo como capa de transporte de electrones logra una eficiencia de conversión de energía del 6.72% con mejoras importantes en la corriente de cortocircuito y el factor de llenado en comparación con el dispositivo que no utiliza óxido de grafeno.

La combinación de óxido de grafeno con óxidos de titanio en la capa de transporte de electrones logra la mayor eficiencia de conversión de energía de todas, siendo esta de un 7,5% debido a un factor sinérgico que mejora el transporte de carga y una mayor amplitud de campo óptico. Esto se debe gracias a que ambos materiales tienen una muy buena capacidad para mejorar el flujo de electrones en dirección hacia el cátodo. Además, la utilización del óxido de grafeno como capa de transporte de electrones mostró una elevada estabilidad a largo plazo con solo un 3% de pérdida de eficiencia de conversión de energía en comparación con las pérdidas superiores al 56% de dispositivos sin este material gracias a que el óxido de grafeno actúa como captador de oxígeno evitando la degradación del dispositivo durante su almacenamiento(Mahmoudi et al., 2018).

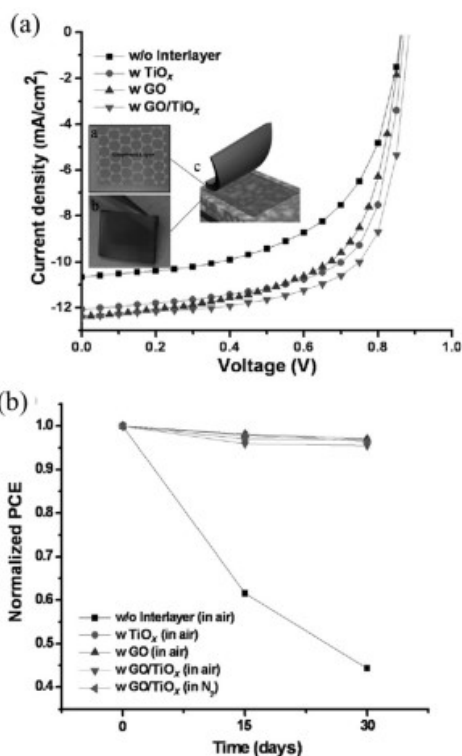


Imagen 36. Influencia de capas intermedias de TiO_x y GO/TiO_x en el rendimiento y estabilidad de celdas solares orgánicas (OSCs).

Imagen a: Muestra las curvas corriente-voltage (J-V) de dispositivos solares basados en PCDTBT BHJ bajo diferentes configuraciones de capas intermedias (sin capa intermedia, con TiO_x, con GO y con GO/TiO_x). Las configuraciones con capas de transporte de electrones (ETL) como TiO_x y GO/TiO_x muestran una mejora en la densidad de corriente y rendimiento del dispositivo en comparación con la configuración sin capa intermedia (w/o Interlayer). Esto demuestra que estas capas facilitan el transporte de electrones, mejorando la eficiencia general del dispositivo.

Imagen b: Presenta la eficiencia de conversión de potencia normalizada (PCE) en función del tiempo bajo diferentes condiciones ambientales (aire o atmósfera de nitrógeno). Se observa que los dispositivos sin capa intermedia y los que usan solo TiO_x muestran una mayor degradación en el rendimiento con el tiempo cuando se exponen al aire. En contraste, los dispositivos con la capa GO/TiO_x presentan una mejor estabilidad tanto en aire como en nitrógeno, manteniendo su PCE a lo largo de los 30 días de prueba. Esto sugiere que la combinación de GO con TiO_x no solo mejora la eficiencia, sino también la estabilidad del dispositivo frente a la degradación ambiental.

9.2. Materiales basados en grafeno para las células solares sensibilizadas por colorante (DSSCs).

Las células solares sensibilizadas por colorante se introdujeron en 1991 y rápidamente se popularizaron siendo estas una alternativa prometedora de las células solares basadas en silicio. Estas células cuentan con ventajas significativas como la producción a bajo coste y una eficiencia bastante buena. Estas células están compuestas por un ánodo transparente hecho de óxido de estaño dopado con flúor recubierto de una capa de dióxido de titanio formando de esta forma una estructura porosa de una elevada área superficial conformando así la primera placa. Además, contiene un fotosensibilizador colorante y como cátodo tiene una segunda placa con una capa delgada de electrolito de yoduro sobre una lámina conductora de platino. Se sellan las dos placas para evitar fugas del electrolito.

Las DSSCs no dependen de la unión p-n sino que basan su funcionamiento en la fotogeneración de electrones por un tinte, de manera similar a la fotosíntesis de las plantas. La luz solar excita el tinte inyectándose así electrones en las nanopartículas de TiO_2 volviendo el tinte a su estado natural mediante la donación de electrones del reductor del electrolito. Se han incorporado materiales basados en grafeno en diferentes partes de las DSSCs y han mostrado resultados interesantes.

El grafeno se ha aplicado en el contraelectrodo de las DSSCs como reemplazo del platino debido a su elevada conductividad y propiedades catalíticas que facilitan la reacción redox del electrolito. La utilización de derivados del grafeno como el óxido de grafeno o el óxido de grafeno reducido y estructuras de grafeno 3D en el contraelectrodo es mejor debido a que proporcionan un mayor número de sitios activos para las reacciones catalíticas. La eficiencia de conversión de energía aumenta cuanto mayor es la reducción del óxido de grafeno debido a una mejor conductividad y propiedad de transferencia de carga.

El óxido de grafeno reducido aporta una elevada eficiencia en la conversión de energía gracias a su elevada conductividad y unas excelentes propiedades de transferencia de carga. Este valor en cuanto a la eficiencia de conversión de energía es de un 6.81% utilizando óxido de grafeno reducido térmicamente con una resistencia de transferencia de carga de $1.2\Omega\cdot\text{cm}^2$. La mayor conductividad y menor resistencia aumentaron la reducción del electrolito en la interfaz óxido de grafeno/yoduro suprimiendo la recombinación de carga incrementándose como consecuencia el voltaje del circuito abierto y la eficiencia de conversión de energía.

El grafeno 3D utilizado como contraelectrodo logra un valor de eficiencia de conversión de energía elevado de 7.63% inferior a los electrodos de platino

donde es de un 8.48%. Esto se debe al gran área superficial, la elevada conductividad y la porosidad del grafeno 3D que mejora las interacciones entre el electrolito y el electrodo.

Se observa un elevado rendimiento cuando el grafeno actúa como electrodo en las células solares sensibilizadas por colorante cuando este se hibrida y dopa con metales, óxidos metálicos y polímeros. Las nanopartículas de platino sobre óxido de grafeno han exhibido un rendimiento superior como contraelectrodo en comparación con el platino depositado por pulverización. La eficiencia de conversión de energía de las células solares sensibilizadas por colorante compuestas por platino y grafeno es del 8.56% en comparación con el dispositivo con solo óxido de grafeno donde es del 4.48%, el platino pulverizado donde es del 8.18% esa eficiencia.

Combinando nanotubos de carbono de pared simple siendo estos el 20% del peso con grafeno funcionando estos como contraelectrodo se logra una eficiencia de conversión de energía del 8.37% superando a las células de platino y de grafeno que tienen eficiencias del 7.79% y del 7.19% respectivamente. Los DSSCs con ánodo fotoactivo alcanzaron una conversión del 6.97% y los de TiO₂ una conversión de energía del 5.01%. El rol principal que desempeña el grafeno es servir como puente bidimensional en la estructura de TiO₂ proporcionando una elevada dispersión de luz y obstaculizando la recombinación mediante un mayor transporte de carga (Mahmoudi et al., 2018).

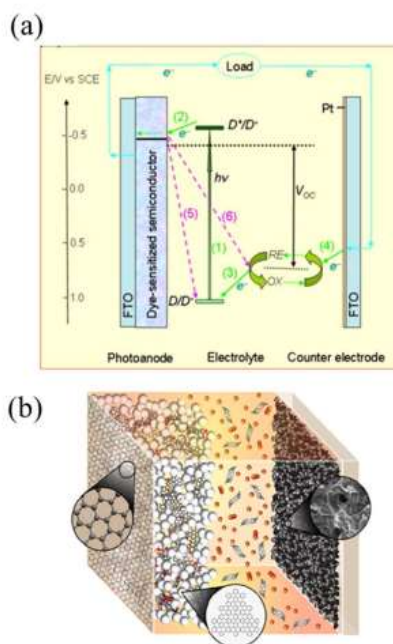


Imagen 37. Esquema y principio de funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) con incorporación de grafeno.

En la **imagen a** representa el principio de funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC). El proceso comienza con la excitación del colorante (D^*) por la luz, lo que genera excitones (pares electrón-hueco). Posteriormente, estos excitones se separan, inyectando los electrones en el semiconductor de TiO_2 , mientras los huecos (D^+) permanecen en el colorante. A continuación, el colorante oxidado (D^+) se regenera aceptando electrones del electrolito, que contiene un par redox (RE^-/RE), facilitando la transferencia de electrones. El electrolito también se regenera mediante la transferencia de electrones desde el contraelectrodo, típicamente de platino. Sin embargo, existe un fenómeno de recombinación de electrones inyectados, que pueden retornar al colorante, disminuyendo la eficiencia del sistema. Este esquema detalla cómo las DSSC convierten la energía solar en electricidad a través de la absorción de luz por el colorante y el transporte de electrones mediante el semiconductor de TiO_2 .

En la **imagen b** se muestra un dispositivo DSSC con la incorporación de grafeno en diferentes partes del sistema. En la imagen se observan las capas del dispositivo, incluyendo el semiconductor de TiO_2 sensibilizado con el colorante, el electrolito y el electrodo. La inclusión del grafeno mejora las propiedades eléctricas del dispositivo, facilitando una mayor movilidad de los electrones y reduciendo las pérdidas por recombinación, lo que en conjunto puede aumentar la eficiencia general de la celda solar. En resumen, la adición de grafeno en las DSSC no solo optimiza el transporte de electrones, sino que también puede mejorar considerablemente el rendimiento del dispositivo al minimizar las pérdidas de energía.

9.2.1. Grafeno como electrolito en estado sólido en DSSCs.

Los electrolitos líquidos son el medio de transporte más utilizado en las DSSCs y poseen características como la fácil preparación, la alta conductividad, la baja viscosidad y un buen contacto interfacial entre los electrolitos y los electrodos dando lugar a una elevada eficiencia de conversión de las DSSCs. Pese a todas estas ventajas hay un inconveniente notable que es la evaporación del solvente del electrolito líquido aumentando como resultado la resistencia interna de las DSSCs debido a la menor concentración de portadores de carga. Además, estos electrolitos líquidos son inestables a temperaturas elevadas sumando a este problema las fugas y dificultades para su integración en dispositivos flexibles. Por ello se han desarrollado los electrolitos en estado sólido. Basados en híbridos orgánico-inorgánicos y electrolitos poliméricos.

Se han utilizado organogeles de óxido de grafeno con 3-metoxipropionitrilo (MPN) obteniendo un enfoque innovador para el reemplazo de los electrolitos líquidos de las células solares sensibilizadas por colorante. El óxido de grafeno permite gracias a su estructura bidimensional formar organogeles que son

materiales que actúan como electrolitos en estado cuasi sólido, mientras que el 3-metoxipropionitrilo es un solvente orgánico utilizado en la formación del gel que se caracteriza por una baja viscosidad y una elevada conductividad contribuyendo a una buena movilidad iónica y al contacto entre el electrolito y los electrodos. El gel resultante actúa como electrolito en estado cuasi sólido mejorando así la estabilidad del dispositivo en comparación con los electrolitos líquidos convencionales y sin perder mucha eficiencia.

El rendimiento de las DSSCs con organogeles de GO-MPN como electrolito tienen una eficiencia de conversión de energía del 6.70%, la cual es bastante cercana a la eficiencia de las DSSCs que es del 7.18% que utilizan electrolitos líquidos. Por ello, el electrolito en gel tiene un rendimiento comparable lo que lo convierte en una opción a tener en cuenta para evitar los problemas de los electrolitos líquidos.

El uso de nanotubos de carbono de paredes múltiples al gel de GO-MPN mejora el rendimiento electrolítico gracias a las propiedades como la alta conductividad y la resistencia mecánica elevada que aportan los nanotubos de carbono, mejorando de esta manera la capacidad del gel para el transporte de cargas y reduciendo la resistencia interna del dispositivo. La inclusión de estos nanotubos mejora el voltaje del circuito abierto y la corriente de cortocircuito derivando en una mejora de la eficiencia de conversión de corriente hasta un 7.12%.

Como conclusión el electrolito de gel de grafeno muestra una eficiencia superior del dispositivo en comparación con los electrolitos a base de polímeros siendo este un candidato preferible para el reemplazo de los electrolitos líquidos (Mahmoudi et al., 2018).

9.3. Materiales basados en grafeno para células solares de perovskita (PSCs).

El perovskita es un material basado en órgano-haluro de plomo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ siendo X un material como el bromo o el yodo donde se mide una eficiencia de conversión de energía del 3.8% para el bromo y 3.1% para el yodo inicialmente para años posteriores lograr un porcentaje de conversión de energía del 19.3%. Esto se debe a las propiedades como el alto coeficiente de absorción, la alta movilidad de portadores, larga longitud de difusión de carga y estabilidad a largo plazo.

Las PSCs están inspiradas en las células solares sensibilizadas por colorante, pero el uso de óxidos metálicos en la transferencia de carga requiere procesos de alta temperatura presentando desafíos. Se han explorado configuraciones basadas en fotovoltaicas orgánicas con componentes como el éster metílico

del ácido fenil-C61-butírico (PCBM) y el poli(3,4-etilendioxitiofeno)sulfonato (PEDOT) gracias a su procesamiento a baja temperatura y diseños flexibles.

Se sintetizó una estructura hueca de andamiaje tridimensional de grafeno para ser utilizada como capa intermedia entre la capa de transferencia de electrones y la capa de células solares de perovskita. Este tipo de diseño estructural se utiliza en dispositivos fotovoltaicos para mejorar el transporte de carga y la eficiencia del dispositivo. El empleo del andamiaje de óxido de grafeno reducido mejora el transporte de portadores generando una mejora del 27% del rendimiento del dispositivo alcanzando valores de conversión de energía del 17.2%. Además, hay un aumento en la eficiencia cuántica externa y una mayor estabilidad en los dispositivos basados en grafeno gracias a la mayor superficie de contacto que proporciona el andamiaje de grafeno y a la capacidad de atrapar la luz por parte de la estructura porosa y tridimensional de grafeno actuando esta como una trampa de luz. Por ello la luz que entra al dispositivo tiene un mayor número de probabilidades de rebotar y permanecer dentro del material aumentando la absorción de fotones mejorando de esta manera la generación de electrones y la eficiencia cuántica externa.

También se fabricaron células solares de perovskita mesoestructuradas a baja temperatura utilizando un material de transferencia de electrones y nanopartículas de TiO₂ anatasa, fase cristalina de dióxido de titanio con excelentes propiedades para la recolección de electrones. Las células solares de perovskita mesoestructuradas son células con una estructura interna diseñada para optimizar el transporte de las cargas y mejorar la eficiencia del dispositivo. El material de transferencia de electrones es la capa de la célula solar que recoge los electrones generados en la capa activa de la perovskita y los transporta al cátodo. Con este proceso de fabricación a baja temperatura se logra una conversión de energía del 15,6% evitando el grafeno el recocido a alta temperatura manteniendo una alta conversión de energía mientras que los dispositivos basados en TiO₂, grafeno o TiO₂ recocido a alta temperatura tienen PCEs de un 10%, 5.9% y 14.1% respectivamente.

La colocación de puntos cuánticos de grafeno utilizando este como material de transferencia de electrones entre las capas de TiO₂ mesoporoso y MAPbI₃ (triyoduro de plomo y metilamonio) mejoraron la extracción de electrones, aumentando de esta manera la extracción de electrones aumentando la conversión de energía de un 8.81% a un 10.15%. La eficiencia de conversión de fotones a corriente aumentó de manera significativa los puntos cuánticos reduciendo el tiempo de extracción de electrones.

El uso de óxido de grafeno reducido como material de transporte de huecos aumenta la vida útil del dispositivo a 1987 horas superando otros dispositivos basados en compuestos orgánicos como el Spiro-OmeTAD, compuesto utilizado

como material de transporte de huecos en celdas solares en estado sólido sensibilizadas por colorantes y en celdas solares de perovskita. Además, el uso de el óxido de grafeno reducido en combinación con el TiO₂ mesoporoso deriva en una mejora de la conversión de energía elevando esta hasta un 19.54%.

El óxido de estaño modificado con puntos cuánticos de grafeno resuelve el problema de los estados trampa de electrones den SnO₂ mejorando la extracción de electrones y la conductividad. Utilizando el SnO₂ se logra la fabricación de dispositivos con muy poca histéresis.

El uso de óxido de grafeno reducido como electrodo transparente muestra un mejor rendimiento de conversión de energía (14.2%) en comparación con los basados en nanotubos de carbono (12.8%) gracias a su estructura 2D y a su transparencia. Las PSCs flexibles se posicionaron gracias al grafeno como una alternativa prometedora a los electrodos tradicionales como una alternativa prometedora a los electrodos tradicionales de indio-estaño óxido y los nanotubos de carbono en dispositivos flexibles.

La utilización de películas de PEDOT:PSS (polietileno dioxitiofeno: poli(estireno sulfonato)) en combinación con el óxido de grafeno modificado con amoniaco presenta una mejora elevada de conversión de energía llegando esta hasta un valor del 30% y mejorando la estabilidad de la estructura de perovskita. Estas mejoras se deben a la incorporación del óxido de grafeno en la capa de transporte de huecos logrando de esta forma una mejor cristalización y alineación de niveles de energía(Mahmoudi et al., 2018).

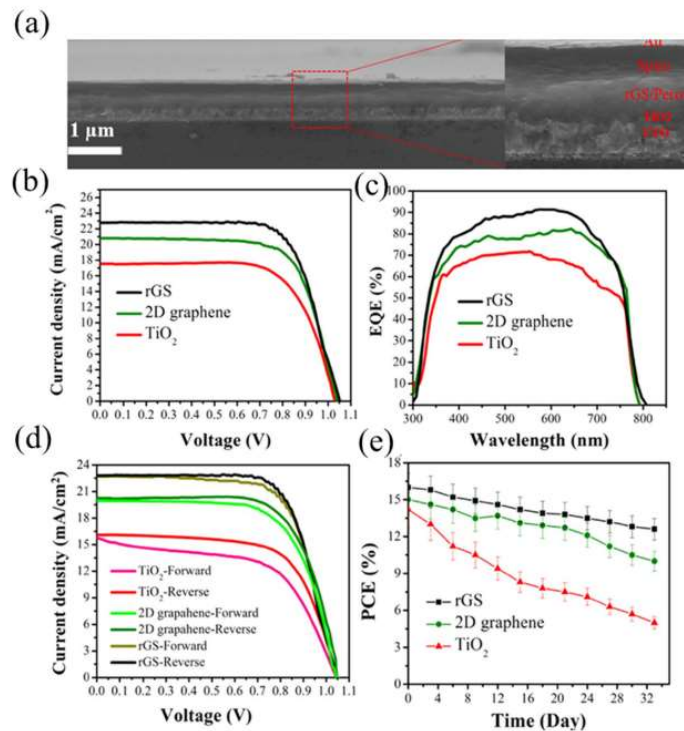


Imagen 38. Comparación del rendimiento de celdas solares de perovskita con capas de óxido de grafeno reducido (rGS), grafeno 2D y TiO₂.

Imagen a: Se muestra una imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) transversal de una celda solar de perovskita basada en óxido de grafeno reducido (rGS). En la imagen se observan las diferentes capas que componen la celda: ITO, rGS/Perovskita, la capa de Spiro, y el electrodo de Al (aluminio). Este tipo de imágenes es clave para analizar la estructura y grosor de las capas, lo que puede influir en el rendimiento del dispositivo.

Imagen b: Se representan las curvas J-V (corriente-voltage) de las celdas solares con diferentes capas de transporte de electrones: óxido de grafeno reducido (rGS), grafeno 2D y TiO₂. Las celdas con rGS muestran la mayor densidad de corriente, lo que indica un mejor rendimiento en comparación con las celdas que utilizan TiO₂ y grafeno 2D.

Imagen c: Se muestra el espectro de eficiencia cuántica externa (EQE), que mide la capacidad de las celdas para convertir fotones en electrones. Las celdas con rGS tienen el mejor rendimiento en un amplio rango de longitudes de onda, superando a las que usan TiO₂ y grafeno 2D, lo que demuestra una mayor eficiencia en la conversión de luz solar.

Imagen d: Se muestra las curvas J-V para las diferentes configuraciones de celdas solares bajo escaneo de corriente en direcciones hacia adelante y hacia atrás. Se observa que las celdas con rGS tienen una menor histéresis (diferencia entre las curvas forward y reverse), lo que indica un mejor comportamiento eléctrico y menor inestabilidad en el dispositivo.

Imagen e: Se representa la estabilidad de las celdas solares en función del tiempo, medida en términos de eficiencia de conversión de potencia (PCE) tras encapsulación. Las celdas con rGS mantienen una mayor estabilidad durante más tiempo, mientras que las celdas con TiO₂ y grafeno 2D presentan una mayor disminución en la eficiencia a lo largo de los días.

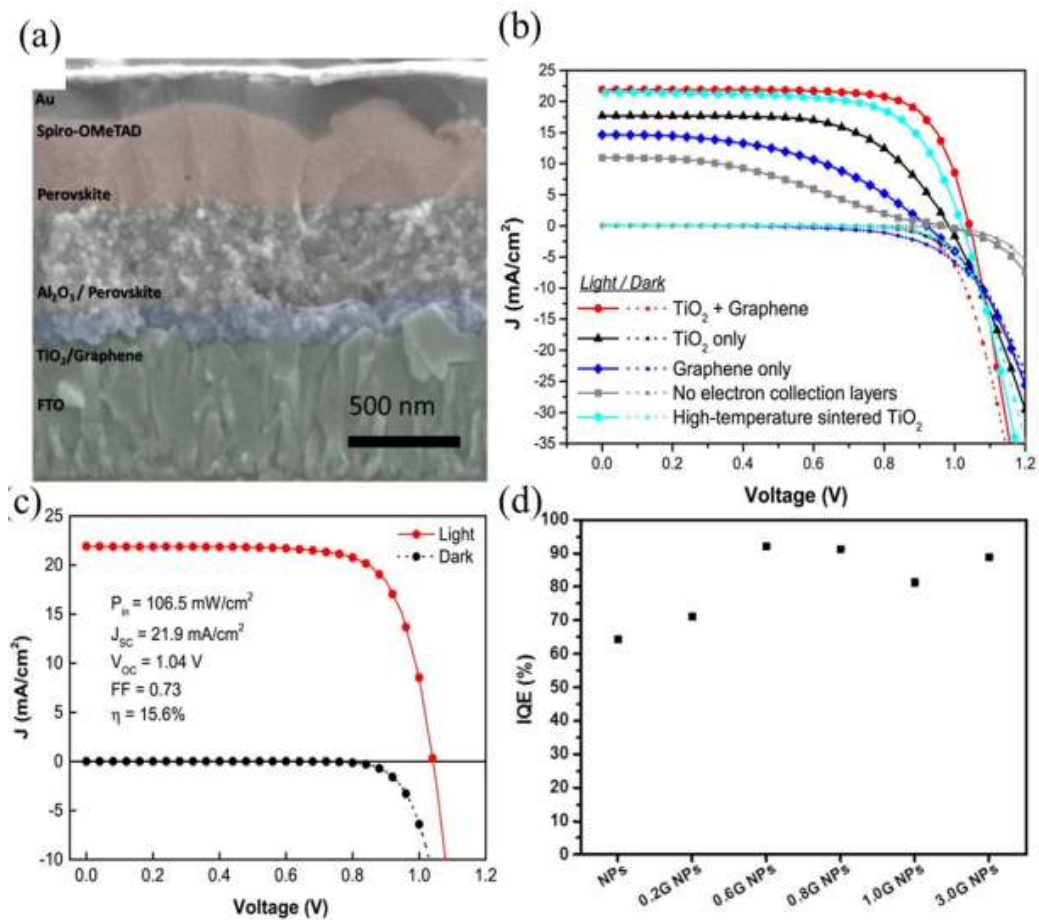


Imagen 39. Análisis del rendimiento de celdas solares de perovskita con capas de recolección de electrones de grafeno y TiO_2 .

Imagen a: Se muestra una micrografía SEM de sección transversal coloreada y anotada, donde se puede observar la arquitectura de una celda solar de perovskita con grafeno y TiO_2 . Se identifican las capas principales del dispositivo: desde el electrodo de FTO en la parte inferior, seguido por la capa de TiO_2 /grafeno, la perovskita, el Spiro-OMeTAD como capa transportadora de huecos, y finalmente el electrodo de oro (Au) en la parte superior. Esta disposición estructural es clave para mejorar la eficiencia de las celdas solares.

Imagen b: Se representan las curvas corriente-voltage (J-V) de diferentes configuraciones de celdas solares bajo luz y en la oscuridad. Se comparan varias combinaciones de capas de recolección de electrones, incluyendo solo TiO_2 , solo grafeno, grafeno y TiO_2 , y otros sin capas de recolección de electrones. La configuración que combina grafeno y TiO_2 muestra el mejor rendimiento, indicando que la sinergia entre ambos materiales mejora la eficiencia del dispositivo.

Imagen c: Se muestra la curva J-V de la mejor celda solar del conjunto, que tiene una eficiencia de conversión de potencia (PCE) del 15.6%. Bajo

iluminación, la celda alcanza una densidad de corriente (J_{sc}) de 21.9 mA/cm², un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 1.04 V, y un factor de llenado (FF) de 0.73. Estos parámetros reflejan un buen rendimiento general para una celda de perovskita con TiO₂/grafeno como capa de recolección de electrones.

Imagen d: Se representa la eficiencia cuántica interna (IQE) en función del voltaje para celdas solares con grafeno-TiO₂, usando nanopartículas de plata (Ag NPs) como parte del proceso de fabricación. La IQE mide la eficiencia con la que los fotones absorbidos son convertidos en electrones útiles. Los diferentes tamaños de las nanopartículas de plata afectan la IQE, y los puntos más altos en la gráfica indican configuraciones más eficientes.

10. Impacto medioambiental del grafeno.

10.1. Ciclo de vida de la producción de grafeno.

Existen varios estudios en los que se evalúa el ciclo de vida del grafeno, así como su impacto medioambiental en las diversas formas que existen de producción del mismo que son principalmente cinco: reducción química del óxido de grafito, exfoliación por ultrasonido, exfoliación térmica, CVD (deposición química de vapor), y crecimiento epitaxial (Arvidsson, 2017).

10.1.1. Evaluación del ciclo de vida de la reducción química del óxido de grafito y la exfoliación por ultrasonido.

Un primer estudio comparó estos dos métodos de producción de grafeno en cuanto a su ciclo de vida y su impacto medioambiental. La comparación se realizó entre la reducción química del óxido de grafito con hidracina y la exfoliación por ultrasonido del grafito. Para la reducción química del óxido de grafito se utiliza hidracina como agente reductor teniendo altos requerimientos en cuanto a energía y agua se refiere, además de tener altos impactos en toxicidad humana y ecotoxicidad. Para la exfoliación por ultrasonido se utilizan solventes como el éter dietílico y resultando en un consumo menor de energía y agua, pero con un mayor impacto en toxicidad humana debido a los solventes.

Los impactos ambientales que tienen lugar con la reducción química del óxido de grafito producen una generación del 80% del consumo de energía y agua. En la reacción química se produce una toxicidad humana del 100%, una ecotoxicidad del 100%, y una contribución elevada del proceso de Hummers en el uso de agua del 80%. En la exfoliación por ultrasonido la producción de solvente, como el éter dietílico, es responsable de casi el 100% de los impactos en todas las categorías evaluadas (energía, agua, toxicidad humana y ecotoxicidad).

Las variaciones en los parámetros son determinantes, como las distancias de transporte, las mezclas de electricidad y la recuperación de solventes indicando que la exfoliación por ultrasonido es preferible si se recupera un 90% del solvente(Arvidsson, 2017).

10.1.2. Evaluación del ciclo de vida de la exfoliación térmica.

El estudio realizó una evaluación del impacto ambiental de un nanocompuesto basado en resina epoxi con nanopartículas de grafeno (GnP) desde su creación hasta su utilización final. Para ello se analizó que para la producción de 1kg de GnP (placas de nanopartículas de grafeno) se realiza una exfoliación térmica con intercalación de sulfato. En ella el grafito se trata con ácido sulfúrico y nítrico para intercalar sulfato y facilitar la exfoliación. Posteriormente, se calienta en un horno, provocando como consecuencia la formación de dióxido de carbono y vapor de agua, separando las GnP. Después, se utiliza un calentamiento por microondas para estabilizar las GnP exfoliadas, y finalmente se pulverizan.

Se analizaron numerosas categorías de impacto, como el agotamiento de metales y fósiles, uso de energía, agua, cambio climático, toxicidad humana, ecotoxicidad, formación de oxidantes fotoquímicos, acidificación y eutrofización. Los resultados muestran que más del 90% del consumo de energía en la producción de GnP se gasta en el calentamiento por microondas. Para lograr una exfoliación adecuada y representando en segundo lugar del consumo de energía total, está el consumo de energía por pulverización, representando el 3%. La fuente de electricidad es determinante para el impacto ambiental ya que el calor se produce con electricidad, siendo mucho menor con la utilización de fuentes renovables de energía(Arvidsson, 2017).

10.1.3. Evaluaciones del ciclo de vida de la deposición química de vapor (CVD)

La producción de grafeno mediante deposición química de vapor (CVD) utiliza metano como fuente de carbono y cobre como sustrato, con gas hidrógeno para mantener un ambiente reductor. Se utiliza para ello 1 cm² de grafeno en un sustrato de cuarzo y por lo tanto se transfiere el grafeno del cobre al cuarzo. Para ello se aplica una secuencia en la que se utiliza PMMA (polimetacrilato), eliminándose el cobre con nitrato de hierro, después se transfiere al cuarzo, y se lava el PMMA con acetona.

El uso de energía del grafeno producido por CVD fue de 22 kJ/cm², lo que está en el rango bajo en comparación con el óxido de indio y estaño (ITO) (18-68 kJ/cm²). El grafeno de CVD requiere cobre, siendo este una alternativa más favorable que el ITO, ya que el ITO necesita el escaso indio. Además, se puede

recuperar el metano sobrante y reduciendo el tiempo de residencia en el reactor, el uso de energía podría disminuir a 6.6 kJ/cm².

El grafeno producido por CVD es más eficiente energéticamente y utiliza menos metales escasos (indio) que el ITO, lo que lo convierte en una alternativa beneficiosa (Arvidsson, 2017).

10.1.4. Evaluación del ciclo de vida del crecimiento epitaxial.

Para este estudio se realizó una evaluación del crecimiento epitaxial con una unidad funcional de 1 cm² en tres escenarios diferentes de producción. Los escenarios objeto de estudio son la evaluación a escala de laboratorio, a escala piloto y a escala industrial. Como materia prima se emplea la oblea de carburo de silicio de alta calidad formada por capas alternas de carbono y silicio y utilizada como sustrato en el crecimiento epitaxial. En la producción del carburo de silicio se emplea una transferencia física de vapor que es un proceso industrial que utiliza coque y carburo de silicio crudo para formar obleas de alta calidad se realizándose la deposición de vapor a alta temperatura en último lugar. Se utilizan gases de metano y silano para depositar material sobre el carburo de silicio a altas temperaturas.

Como impactos ambientales más reseñables se han investigado cuatro categorías: uso de energía, cambio climático, acidificación, y ecotoxicidad. El uso de electricidad en la producción de la oblea de carburo de silicio fue el mayor contribuyente a los impactos (más del 70%). La reducción de la cantidad de oblea de carburo de silicio es un reto importante ya que podría disminuir los impactos hasta en un orden de magnitud. El uso de una mezcla de electricidad más verde durante la producción de las obleas reduce significativamente los impactos, especialmente en relación con el cambio climático, acidificación y ecotoxicidad (Arvidsson, 2017).

10.2. Comparaciones y trabajo futuro.

Como se ha comentado anteriormente la producción de grafeno por ultrasonido con recuperación de solvente tiene un menor uso de energía en comparación con otros procesos y es más eficiente que el óxido de indio y estaño (ITO). Mientras tanto el grafeno producido por CVD (deposición química de vapor) requiere menos energía que el ITO, especialmente si se usa eficientemente el metano. Por último, el crecimiento epitaxial es significativamente más intensivo en energía y tiene mayores impactos por cm² que el CVD.

Las diferencias entre los tipos de grafeno juegan un papel importante. Según su proceso productivo la exfoliación térmica produce grafeno en forma de polvo (GnP), mientras que la exfoliación por ultrasonido y la reducción química del óxido de grafito producen grafeno en solventes como el éter dietílico y el agua,

respectivamente. Por último, el grafeno producido por reducción química puede tener residuos de oxígeno, lo que afecta la calidad en comparación con otros métodos como la exfoliación por ultrasonido o CVD.

Las diferencias de calidad entre el grafeno producido por CVD y el grafeno producido por crecimiento epitaxial pueden existir pese a que comparar los resultados de ambos procesos conlleva una gran complejidad a nivel técnico debido a que las aplicaciones finales de los tipos de grafeno son distintas completamente.

El escalado de la producción es un factor clave a tener en cuenta ya que los estudios se centran en modelar la producción futura a gran escala de grafeno, reduciéndose de esta manera los impactos elevados de la producción a escala de laboratorio. En la producción de nanotubos de carbono, se reducen los impactos medioambientales significativamente. No se tienen en consideración por ahora los posibles impactos de toxicidad del grafeno en los estudios de evaluación del ciclo de vida (LCA) debido a la falta de datos, aunque estudios antiguos sugieren que el grafeno podría tener efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente. La inclusión de factores de caracterización para el grafeno y el óxido de grafeno en futuras evaluaciones será determinante para evaluar estos impactos.

Estos factores de caracterización ya han sido publicados para evaluar en el óxido de grafeno los impactos de ecotoxicidad en agua dulce. Esta caracterización se ha llevado a cabo mediante dos enfoques diferentes, el enfoque del modelado tradicional del destino químico y el enfoque de la cinética de partículas.

El modelado tradicional del destino químico está basado en el equilibrio termodinámico de las sustancias químicas. Otro enfoque para modelar el destino de los nanomateriales, que dio resultados diferentes al anterior es el enfoque de la cinética de partículas donde las sustancias alcanzan un estado de equilibrio en el que sus concentraciones se distribuyen de manera uniforme. Es importante establecer un factor de caracterización para evaluar los impactos de toxicidad de las emisiones de grafeno para poder concluir cuál de los dos modelos es el más adecuado. Deben desarrollarse aún más modelos para los diferentes nanomateriales.

Solo existen cuatro estudios de LCA sobre la producción de grafeno, lo que indica la necesidad de más investigación de forma paralela con el aumento del uso del grafeno. Se deben explorar procesos de producción de grafeno innovadores, como la escisión micromecánica con cinta adhesiva, el CVD en sustratos diferentes al cobre (por ejemplo, níquel), la descarga de arco, la síntesis orgánica de compuestos aromáticos policíclicos y la apertura de

nanotubos de carbono. Los procesos anteriores no son todos factibles para la producción a gran escala por ello la investigación debe de continuar.

El grafeno funcionalizado tiene una cantidad elevada de aplicaciones previstas gracias a la unión de este con otras sustancias de manera covalente. Algunas de estas aplicaciones son la electrónica, biosensores, catalizadores. Los estudios de LCA ya han considerado la producción de fullerenos y materiales funcionalizados. Un ejemplo es el cálculo del uso de energía en el ciclo de vida de los fullerenos y del (6,6)-fenil-C61-ácido butírico metil éster (PCBM), un fullereno funcionalizado utilizado en celdas solares.

Es esencial investigar nuevos procesos de producción para encontrar métodos de producción de grafeno más respetuosos con el medio ambiente que puedan aplicarse a gran escala (Arvidsson, 2017).

10.3. Conclusión.

Es importante evolucionar hacia una producción sostenible de grafeno ya que se espera que la producción de grafeno aumente considerablemente en el futuro, por lo que es crucial asegurar que su suministro sea ambientalmente benigno.

Pese a la existencia de tan solo cuatro estudios de LCA sobre la producción de grafeno, estos logran proporcionar directrices sobre cómo reducir los impactos ambientales y el uso de recursos en diferentes procesos. Como resumen la reducción química del óxido de grafito tiene impactos elevados debido al paso de reducción y a la producción del agente reductor, la hidrazina. La exfoliación térmica tiene como principal impacto la gran cantidad de energía necesaria para el calentamiento. La exfoliación por ultrasonido potencialmente tiene impactos bajos si se garantiza la reutilización de solventes. En la producción de grafeno por CVD la mayor contribución a los impactos proviene de la materia prima de gas hidrocarburo utilizada en el proceso, por lo que la reducción o reutilización de esta materia prima es clave. En el crecimiento epitaxial la producción de la oblea de carburo de silicio es la mayor fuente de impacto en este proceso. Reducir su uso y producirla con electricidad verde son las acciones más importantes para minimizar los impactos (Arvidsson, 2017).

11. Conclusiones.

En este trabajo de fin de grado, se aborda el análisis de las aplicaciones del grafeno en el área de la ingeniería electrónica. Dentro de esta área se ha analizado como este material actúa en la fabricación de transistores, dispositivos de almacenamiento de energía, células solares, sensores, biosensores y pantallas táctiles. A lo largo de este estudio, se han alcanzado los objetivos planteados al principio de la investigación de manera satisfactoria siendo estos el entendimiento del comportamiento y las propiedades del grafeno en cada una de las aplicaciones comentadas anteriormente, así como la evaluación de su potencial en comparación con las tecnologías utilizadas tradicionalmente.

En primer lugar, se ha demostrado que el grafeno, gracias a su extraordinaria conductividad eléctrica, su flexibilidad mecánica y su delgadez atómica, es un material revolucionario para la fabricación de transistores. Ofrece importantes posibilidades como la de crear transistores de grafeno más pequeños, rápidos y eficientes que los basados en el silicio abriéndose de esta manera un amplio abanico de oportunidades para la miniaturización y mejora del rendimiento de los dispositivos electrónicos, especialmente en la era de la computación cuántica y los dispositivos móviles de última generación.

En el ámbito de los dispositivos de almacenamiento de energía, como supercondensadores y baterías, el grafeno gracias a su elevada capacidad de almacenamiento y capacidad de carga ha mostrado un rendimiento superior respecto a los materiales utilizados tradicionalmente en este campo, posicionándose así, como una solución idónea para las necesidades energéticas actuales. La inclusión de grafeno en estos dispositivos cuenta con ventajas notables permitiendo no solo un mayor almacenamiento de energía, sino también una mayor durabilidad y eficiencia en los ciclos de carga y descarga, lo que contribuye a una mejor sostenibilidad energética a largo plazo y un futuro más verde para estos dispositivos.

Por otro lado, en el campo de las células solares, gracias a las propiedades ópticas y eléctricas excepcionales de este material, se ha confirmado el impacto positivo en la mejora de la eficiencia de conversión de energía. La capacidad del grafeno para actuar como electrodo transparente y su papel en la optimización del transporte de electrones apuntan a un importante progreso en este campo en las futuras generaciones de células solares, que buscan ser más eficientes, flexibles y asequibles.

En cuanto a los sensores y biosensores, el grafeno gracias a su gran superficie y capacidad de detección de pequeñas variaciones en su entorno ha

demostrado ser un material altamente sensible. Esto lo convierte en un componente esencial en la creación de dispositivos de detección ultrasensibles para diversas aplicaciones, desde la monitorización ambiental hasta la detección temprana de enfermedades en el campo biomédico. Los biosensores de grafeno, están revolucionando la forma en que se detectan biomoléculas en la actualidad, apuntando hacia un futuro prometedor en el diagnóstico médico y la investigación biológica.

Por último, en el desarrollo de pantallas táctiles, gracias a su elevada flexibilidad, resistencia y transparencia, el grafeno ha demostrado ser una alternativa viable a los materiales tradicionales escasos como el óxido de indio y estaño (ITO). Su aplicación en pantallas flexibles y dispositivos electrónicos portátiles es de vital importancia, abriendo el camino hacia una nueva generación de tecnologías más ligeras, flexibles y duraderas, alineándose con las demandas crecientes de la industria electrónica.

En resumen, los resultados obtenidos en este trabajo posicionan al grafeno como un material excepcional que cumple con los objetivos propuestos con creces en las áreas de estudio mencionadas. Además, queda claro que el grafeno no solo está cumpliendo las expectativas actuales, sino que tiene un futuro brillante en la ingeniería, especialmente conforme se superen algunos desafíos tecnológicos relacionados con su producción a gran escala y su integración en dispositivos comerciales.

De cara al futuro, se espera que el grafeno siga siendo uno de los principales materiales impulsores de avances significativos en la ingeniería y en la tecnología en general. Con investigaciones en curso para optimizar su producción y aplicación, el grafeno promete ser un componente esencial e indispensable en las innovaciones tecnológicas de las próximas décadas, como la electrónica flexible, el almacenamiento de energía avanzado, los sistemas de detección biomédica, y las tecnologías verdes, ayudando a resolver algunos de los retos actuales más complejos, como la sostenibilidad energética y la mejora en el diagnóstico y tratamiento de enfermedades. En definitiva, el grafeno ha transformado y transformará de manera radical gracias a su gran potencial, muchos aspectos de la ingeniería y la tecnología, consolidándose como el material del futuro.

Bibliografía:

- Arvidsson, R. (2017). Review of environmental life cycle assessment studies of graphene production. *Advanced Materials Letters*, 8(3), 187–195. <https://doi.org/10.5185/amlett.2017.1413>
- Le, G. T. T., Manyam, J., Opaprakasit, P., Chanlek, N., Gridanurak, N., & Sreearunothai, P. (2018). Divergent mechanisms for thermal reduction of graphene oxide and their highly different ion affinities. *Diamond and Related Materials*, 89, 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.09.006>
- Lv, W., Li, Z., Deng, Y., Yang, Q. H., & Kang, F. (2016). Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: Opportunities and challenges. In *Energy Storage Materials* (Vol. 2, pp. 107–138). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.10.002>
- Mahmoudi, T., Wang, Y., & Hahn, Y. B. (2018). Graphene and its derivatives for solar cells application. In *Nano Energy* (Vol. 47, pp. 51–65). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.047>
- Rudrapati, R. (n.d.). *Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries*. www.intechopen.com
- Schwierz, F. (2010). Graphene transistors. In *Nature Nanotechnology* (Vol. 5, Issue 7, pp. 487–496). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
- Shahdeo, D., Roberts, A., Abbineni, N., & Gandhi, S. (2020). Graphene based sensors. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 91, pp. 175–199). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2020.08.007>
- Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Zhong, Y. L. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. In *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (Vol. 20, Issues 5–6, pp. 329–338). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>
- Zaaba, N. I. , F. K. L. , H. U. , T. S. J. , L. W. W. , & V. C. H. (n.d.). *Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence*.
- Zhang, X., Zhu, Z., & Zhang, Z. (2023). Research on graphene and its application in touch screen. In *Highlights in Science, Engineering and Technology EMIS* (Vol. 2022).