

# El grafeno: química y aplicaciones

## Chemistry and applications of graphene

E. Muñoz\*

Instituto de Carboquímica ICB-CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

\*Corresponding author: [edgar@icb.csic.es](mailto:edgar@icb.csic.es)

### Resumen

Las propiedades estructurales y físicas únicas y extraordinarias del grafeno, así como su rica química justifican el interés que ha despertado este material tanto a nivel de ciencia básica como para el desarrollo de nuevos dispositivos y productos basados en ellos. En este artículo se aborda además la investigación en química del grafeno que se está realizando en el Instituto de Carboquímica ICB-CSIC.

### Abstract

The unique and outstanding structural and physical properties of graphene and its versatile chemistry have boosted both fundamental and applied research toward the development of graphene-based devices and products. An overview of the research on the chemistry of graphene conducted at the Instituto de Carboquímica ICB-CSIC is also here presented.

### 1. El grafeno: química y aplicaciones

El grafeno ha conseguido que continúe, con mayor ímpetu si cabe, la fascinación en las nuevas formas alotrópicas de carbono que se iniciara con el descubrimiento de los fullerenos y de los nanotubos de carbono a finales del siglo XX. En el año 2011 el Boletín del Grupo Español del Carbón publicó un estupendo monográfico sobre el grafeno [1] coincidiendo con la concesión del premio Nobel de Física a los investigadores que consiguieron aislarlo y realizar estudios pioneros de caracterización de sus propiedades singulares de transporte electrónico [2]. El grafeno es un material bidimensional en el que los átomos de carbono se encuentran unidos por medio de enlaces  $sp^2$ , y que constituye la estructura básica de un gran número de materiales de carbono, como por ejemplo el grafito, los nanotubos de carbono, los fullerenos, las fibras de carbono, y otros materiales que presenten un grado variable de grafitización, por ello es llamativo que sólo recientemente se haya conseguido aislar y estudiar las capas individuales de grafeno. El grafeno no sólo posee propiedades de transporte electrónico singulares, también proporciona excepcionales propiedades de transporte térmico, mecánicas, y es un material transparente e impermeable [3]. La nanociencia está en gran medida basada en fenómenos químico-físicos de superficie y, en ese sentido, por su carácter bidimensional y espesor monoatómico, el grafeno es un paradigma de un sistema que, básicamente, es superficie. La gran actividad investigadora alrededor del grafeno ha propulsado además el interés en otros materiales bidimensionales inorgánicos producidos por exfoliación, tales como el BN o los dicalcogenuros como por ejemplo  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ , o  $WS_2$ , cuyas propiedades físicas varían en función de su composición química [4].

Las propiedades únicas y singulares del grafeno permiten que sea un material excepcional para

aplicaciones en nanoelectrónica y dispositivos electrónicos flexibles, células solares, pantallas táctiles, sistemas de almacenamiento de energía, sensores resistivos de gases, absorbedores saturables para la generación de pulsos láser ultracortos, o como sustrato para SERS [5,6]. El dopado del grafeno con heteroátomos abre nuevas posibilidades en electrónica (modulado de las propiedades de transporte electrónico [7]) y en catálisis (para sustituir a los metales preciosos [8]). El enorme potencial del grafeno ha atraído la atención del mundo empresarial y, de hecho, empresas españolas como Graphenea, Avanzare o Graph Nanotech están muy bien posicionadas en el mercado internacional del grafeno. Ya existen en el mercado distintos productos basados en el grafeno: baterías (en los que pequeños contenidos en grafeno aumentan la potencia de carga y descarga y la durabilidad de las baterías, sustituyendo así a otros tipos de aditivos conductores), materiales compuestos basados en grafeno modificado químicamente para mejorar las propiedades mecánicas de resinas epoxi, biosensores para aplicaciones en biomedicina y sensores de presión para la industria aeroespacial, supercondensadores, transistores, tintas conductoras para electrónica flexible así como para la fabricación de capas de altas prestaciones mecánicas y de conductividad eléctrica; recubrimientos anticorrosión, y en artículos de deporte tales como bicicletas, raquetas o zapatillas. Como prueba del interés del grafeno como material estratégico de futuro, indicar que el Graphene Flagship ha recibido por parte de la Unión Europea una dotación económica sin precedentes para liderar internacionalmente la investigación en ciencia básica y aplicada en este material [9].

El grafeno posee una elevada estabilidad química y es capaz a la vez de proporcionar una química muy rica y versátil. Así, se ha logrado la funcionalización covalente de grafeno en reacciones de Diels-Alder [10,11], así como por medio del empleo de sales de diazonio [12]. La reactividad química e interacciones moleculares están aún más favorecidas en el caso del óxido de grafeno, por la presencia de grupos funcionales oxigenados en su estructura y su elevada solubilidad en agua [13], lo que permite por ejemplo su empleo con éxito en aplicaciones biomédicas, por ejemplo en el transporte y liberación controlada de fármacos [14,15].

En el Instituto de Carboquímica ICB-CSIC varios grupos (el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología, el Grupo de Conversión de Combustibles Fósiles, el Grupo de Materiales Estructurados para Aplicaciones Catalíticas y el Grupo de Nanoquímica) realizan una investigación de vanguardia en el campo del grafeno, sobre todo en lo referente a su química. Así, Vallés y col. describieron por primera vez la preparación

de un complejo de transferencia de carga en fase sólida de elevada solubilidad en agua por reducción simultánea de óxido de grafeno y polianilina que presenta interacciones donador-aceptor en la interfase de ambos componentes de forma que el óxido de grafeno reducido actuaría de dopante de la polianilina haciendo la función de aceptor de electrones de la polianilina en su fase de leucoemeraldina y de contraión de la sal de emeraldina [16]. Hernández y col. han publicado el empleo eficaz de películas de óxido de grafeno reducido como transductores para electrodos selectivos de iones en la detección de  $\text{Ca}^{2+}$ , cuyas prestaciones son mejores que las proporcionadas por sistemas basados en polímeros conductores o nanotubos de carbono [17]. El Grupo de Nanoquímica, en colaboración con el Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información ITEFI-CSIC ha empleado con éxito películas de óxido de grafeno como elemento sensor en sensores SAW de ondas Love para la detección de simulantes de armas químicas [18]. Por otro lado, el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología ha publicado el efecto de distintos procesos de reducción (química o térmica) en la estructura y conductividad eléctrica de películas (“papeles”) de óxido de grafeno fabricadas por filtración [19]. Este grupo también ha publicado cómo las propiedades mecánicas de estos papeles se pueden mejorar por medio de la funcionalización covalente del óxido de grafeno con polivinil alcohol (PVA) [20].

El Grupo de Conversión de Combustibles Fósiles ha publicado procesos de producción de nanocintas (“nanoribbons”) y películas de grafeno a partir de la oxidación de nanotubos de carbono multicapa, que da lugar a la formación de grupos funcionales oxigenados reactivos [21]. Hernández-Ferrery col. han investigado cómo materiales híbridos de nanocintas de grafeno y nanotubos de carbono multicapa de elevada área electroactiva pueden actuar como electrodos eficaces para la reducción de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por lo que son prometedores para aplicaciones en (bio) sensores, electrocatalisis y supercondensadores [22]. Por otro lado, González-Domínguez y col. han investigado la funcionalización covalente con L-tirosina y poli L-tirosina de nanocintas de grafeno, pudiéndose este estudio extender a la preparación de híbridos de óxido de grafeno con otros tipos de biomoléculas [23]. Núñez y col. han demostrado cómo el óxido de grafeno es un excelente soporte para la deposición y crecimiento de hidroxiapatita, lo cual es muy prometedor para aplicaciones en implantes óseos y en “tissue engineering” [24]. En el Instituto de Carboquímica ICB-CSIC se ha demostrado que el óxido de grafeno es un soporte eficaz para catalizadores, de forma que híbridos de Au/óxido de grafeno y Pd/óxido de grafeno reducido han demostrado ser catalizadores muy eficientes respectivamente para la hidrogenación de alquinos [25] y para la reacción de hidrogenación en condiciones suaves [26].

## 2. Conclusiones

El grafeno es un material excepcional, con propiedades estructurales y químico-físicas singulares, que lo hacen muy prometedor para un buen número de aplicaciones. Al igual que en el caso de los nanotubos de carbono, éstas sin embargo sólo se harán realidad en la forma de productos

comerciales con impacto real en el mercado cuando se logre su producción e integración/manipulación en dispositivos de una manera económicamente competitiva al punto que pueda reemplazar a las tecnologías ya implantadas. Se prevé en los próximos años una importante actividad investigadora en estos materiales basados en el grafeno así como en otros sistemas bidimensionales.

## 3. Referencias

- [1] Boletín del Grupo Español del Carbón, marzo 2011 (19).
- [2] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science* 2004; 306(5696):666-669.
- [3] Guinea, F. El grafeno y sus propiedades especiales. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, marzo 2011 (19):3-6.
- [4] Coleman JN, Lotya M, O'Neill A, Bergin SD, King PJ, y col. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science* 2011; 331(6017):568-571.
- [5] Things you could do with graphene. *Nature Nanotech.* 2014; 9(10):737-747.
- [6] Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, y col. *Nanoscale* 2015; 7(11):4598-4810.
- [7] Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L, Yu G. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano Lett.* 2009; 9(5):1752-1758.
- [8] Qu L, Liu Y, Baek JB, Dai L. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano* 2010; 4(3):1321-1326.
- [9] [www.graphene-flagship.eu](http://www.graphene-flagship.eu)
- [10] Sartar S, Bekyarova E, Haddon RC. Chemistry at the Dirac point: Diels-Alder reactivity of graphene. *Acc. Chem. Res.* 2012; 45(4):673-682.
- [11] Bekyarova E, Sarkar S, Wang F, Itkis ME, Kalina I, Tian X, Haddon RC. Effect of covalent chemistry on the electronic structure and properties of carbon nanotubes and graphene. *Acc. Chem. Res.* 2013; 46(1):65-76.
- [12] Paulus GLC, Wang QH, Strano MS. Covalent electron transfer chemistry of graphene with diazonium salts. *Acc. Chem. Res.* 2013; 46(1):160-170.
- [13] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010; 39:228-240.
- [14] Yang X, Zhang X, Liu Z, Ma Y, Huang Y, Chen Y. High-efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride (DXR) on graphene oxide. *J. Phys. Chem. C* 2008; 112:17554-17558.
- [15] Bao H, Pan Y, Ping Y, Sahoo NG, Wu T, Li L; Li J, Gan L.H.; Chitosan-functionalized graphene oxide as a nanocarrier for drug and gene delivery. *Small* 2011; 7(11):1569-1578.
- [16] Vallés C, Jiménez P, Muñoz E, Benito AM, Maser WK. Simultaneous reduction of graphene oxide and polyaniline: doping-assisted formation of a solid-state charge-transfer complex. *J. Phys. Chem. C* 2011; 115(21):10468-10474.
- [17] Hernández R, Riu J, Bobacka J, Vallés C, Jiménez P, Benito AM, Maser WK, Rius FX. Reduced graphene oxide films as solid transducers in potentiometric all-solid-state ion-selective electrodes. *J. Phys. Chem. C* 2012; 116(42):22570-22578.
- [18] Sayago I, Matatagui D, Fernández MJ, Fontecha JL, Jurewicz I, Garriga R, Muñoz E. Graphene oxide as sensitive layer in Love-wave acoustic wave sensors for the detection of chemical warfare agent simulants. *Talanta*

2016; 148:393-400.

<sup>[19]</sup> Vallés C, Nuñez JD, Benito AM, Maser WK. Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper. *Carbon* 2012; 50(3):835-844.

<sup>[20]</sup> Cano M, Khan U, Sainsbury T, O'Neill A, Wang ZM, McGovern IT, Maser WK, Benito AM, Coleman JN. Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains. *Carbon* 2013; 52:363-371.

<sup>[21]</sup> Torres D, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 2015; 81:405-417.

<sup>[22]</sup> Hernández-Ferrer J, Laporta P, Gutiérrez F, Rubianes MD, Rivas G, Martínez MT. Multi-walled carbon nanotube/graphene nanoribbons hybrid materials with superior electrochemical performance. *Electrochem. Comm.* 2014; 39:26-29.

<sup>[23]</sup> González-Domínguez JM, Gutiérrez FA, Hernández-Ferrer J, Anson-Casaos A, Rubianes MD, Rivas G, Martínez MT. Peptide-based biomaterials. Linking L-tyrosine and poly L-tyrosine to graphene oxide nanoribbons. *J. Mater. Chem. B* 2015; 3(18):3870-3884.

<sup>[24]</sup> Núñez JD, Benito AM, González R; Aragón J, Arenal R, Maser WK. Integration and bioactivity of hydroxyapatite grown on carbon nanotubes and graphene oxide. *Carbon* 2014; 79:590-604.

<sup>[25]</sup> Seral-Ascaso A, Luquin A, Lázaro MJ, de la Fuente GF, Laguna M, Muñoz E. Synthesis and application of gold-carbon hybrids as catalysts for the hydroamination of alkynes. *Appl. Catal. A* 2013; 456:88-95.

<sup>[26]</sup> Cano M, Benito AM, Urriolabeitia EP, Arenal R, Maser WK. Reduced graphene oxide: firm support for catalytically active palladium nanoparticles and game changer in selective hydrogenation reactions. *Nanoscale* 2013; 5(21):10189-10193.