

Grafeno: obtención, tipos y su aplicación como sensor para detección de gases y sensor de presión.

Iván Esteve-Adell^{1,*}, Mayte Gil-Agustí¹, Leire Zubizarreta Saenz de Zaitegui¹,
Alfredo Quijano-López^{1,2}, Marta García-Pellicer¹

¹⁾ Instituto Tecnológico de la Energía (ITE). Av. Juan de la Cierva, 24, Parque Tecnológico de Valencia, 46980 Paterna, Valencia, España.

²⁾ ITE, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n Edificio 6C 46022 Valencia, España

(*) ivan.esteve@ite.es

Recibido: 16/07/2020

Revisado: 11/08/2020

Aceptado: 31/08/2020

Resumen

El grafeno, un material bidimensional (2D) de espesor atómico, que presenta extraordinarias propiedades electrónicas, mecánicas y elevada área superficial, ha despertado un gran interés en la fabricación de sensores. En la presente revisión se revisan los avances en sensores basados en grafeno con potencial de aplicación en el ámbito medioambiental para la detección de gases tóxicos. Además se muestra el auge de los sensores de presión basados en grafeno como sensores “wearable” en el ámbito de la salud humana, el *Internet of Things* o la inteligencia artificial.

Palabras clave: Dispositivos implantables; gases tóxicos; grafeno; sensores de gases; sensores de presión.

Abstract

Graphene is a 2D layered carbon material with atomic thickness. This material exhibits remarkable electronic and mechanical properties and many of these properties are interesting for sensing applications. The present work reviews the potential application of graphene-based sensors on environmental field, for toxic gases detection. Moreover, the increasing research interest of graphene-based pressure sensors as key components in wearable electronic sensing devices for application in the field of human health, Internet of Thing and artificial intelligence is discussed.

Keywords: Gas sensors; Graphene; strain and pressure sensors; toxic gases; wearable devices.

Introducción

Los sensores juegan un papel muy importante en numerosos campos de aplicación como son el monitoreo medioambiental, la producción industrial y la seguridad, la diagnosis clínica así como en el ámbito militar y aeroespacial. Un sensor se define como un sistema de generación de energía capaz de dar respuesta ante un estímulo externo. Estos dispositivos pueden generar energía ante estímulos externos como la humedad, la presión, la temperatura, el flujo de un líquido o ante la presencia de un gas, compuestos orgánicos volátiles o biomoléculas. Esto puede ser empleado para la generación de energía eléctrica útil o para detectar la presencia de estos fenómenos gracias a la respuesta eléctrica generada (ej. detección de gases tóxicos).

Aunque existen sistemas de este tipo basados en multitud de materiales (metales, óxidos metálicos, dicalcogenuros de metales de transición, nitruros metálicos, compuestos orgánicos o materiales híbridos)¹⁻⁴, en los últimos años, se han desarrollado multitud de avances en sensores basados en grafeno⁵⁻⁹.

El grafeno es un material con mucho potencial para ser empleado en la fabricación de diferentes tipos de sensores¹⁰. Este material exhibe extraordinarias propiedades electrónicas, fisi-

coquímicas y mecánicas y muchas de estas propiedades tienen un gran potencial para aplicaciones en sensores¹¹. Así pues, se han descrito sensores de tipo químico y electroquímico, sensores de campo eléctrico y magnético, sensores ópticos junto con sensores de masa y tensión basados en grafeno¹². Un gran número de productos químicos, biomoléculas, gases o vapores se han detectado empleando sensores basados en grafeno^{13,14}. El hecho de que el grafeno ofrezca algunas ventajas sobre casi todas estas modalidades de sensores, es una indicación de la importancia y la versatilidad de este material.

En esta revisión, se van a resumir los avances más recientes en sensores basados en grafeno de tipo químico/electroquímico, para la detección de gases tóxicos, y de presión/deformación, por su gran interés en los últimos años. La revisión abarca la relativamente corta existencia de este material, desde su descubrimiento hasta la actualidad (2004-2019). Como punto de partida, se emplea el trabajo de Geim y Novoselov del año 2004, donde es aislado por primera vez y se realizan los primeros estudios de las propiedades electrónicas del grafeno. Se hace un repaso a los posteriores estudios de las propiedades que acontecieron, para centrar la revisión en las aplicaciones como sensores que se han llevado a cabo en la última década.

En primer lugar se introducen las técnicas de obtención de grafeno más empleadas (rotura micro-mecánica, exfoliación en fase líquida, exfoliación oxidativa, deposición química de vapor (CVD) y descomposición de SiC)¹⁵, los tipos de grafeno y las formas microscópicas que puede presentar (nanoplatelets de grafeno, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO), grafeno dopado con heteroátomos o materiales híbridos basados en grafeno) así como sus propiedades¹⁶. En segundo lugar, se dará una visión de los diferentes materiales grafénicos empleados en el desarrollo de sensores para la detección de gases tóxicos¹⁴, así como su aplicación como sensores de presión o deformación¹⁷. Finalmente se discuten los retos que se presentan para estos dispositivos basados en grafeno junto con la tendencia futura de desarrollo.

Metodología

Para llevar a cabo esta revisión, se ha hecho uso de las bases de datos *SCOPUS* y *Web of Science*, para identificar de forma general las aplicaciones del grafeno en todo tipo de sensores, haciendo uso de las palabras clave “*graphene*” y “*sensors*”. Una vez identificados los campos de aplicación de los sensores basados en grafeno, siendo la detección de gases y los sensores de presión/deformación los más empleados y estudiados, se refina la búsqueda para sensores de gases y de presión/deformación basados en grafeno, con las palabras clave “*graphene*”, “*gas*”, “*sensor*” y “*graphene*”, “*strain*” o “*pressure*”, “*sensor*”.

Grafeno, generalidades físicas y químicas

El grafeno es un material bidimensional (2D) que consiste en una lámina formada por átomos de carbono con una hibridación sp^2 , enlazados en estructura hexagonal y de espesor atómico (figura 1). Aunque su existencia era conocida desde principios del siglo XX, no fue hasta el año 2004, cuando Geim y Novoselov fueron capaces de aislar una lámina y estudiar sus propiedades, que creció el interés por este material¹⁸. Por este descubrimiento, los antes mencionados, fueron galardonados con el premio Nobel de Física en el año 2010.

La existencia de un orbital π deslocalizado en ambas caras de la lámina del grafeno, debido al solapamiento de los orbitales p_z , hace que sea muy difícil su aislamiento, pero al mismo tiempo, esta deslocalización electrónica, junto con el espesor atómico (0,34 nm), que constituye el límite físico para un material bidimensional, son los principales responsables de las extraordinarias propiedades que posee como son la conductividad eléctrica, la movilidad electrónica y la capacidad de adsorción entre otras.

Tipos de grafeno y propiedades

El espesor atómico y la estructura laminar, le confieren al grafeno un área superficial específica teórica muy elevada ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)¹⁹, y una buena capacidad de adsorción debido a que todos los átomos de carbono estarían accesibles para reaccionar con los adsorbatos, lo que demuestra que puede ser un

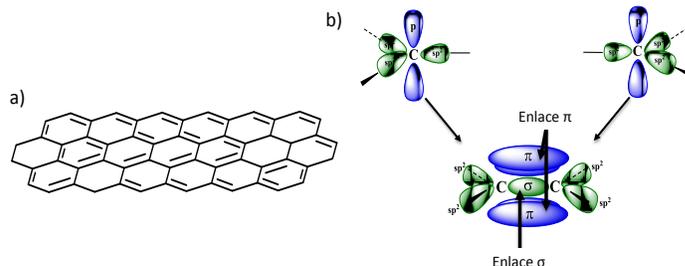


Fig. 1: a) Estructura del grafeno y b) solapamiento de los orbitales p_z para dar lugar al orbital π deslocalizado.

material prometedor para ser aplicado como sensor en diferentes áreas.

Este material también ha mostrado un gran potencial para diferentes aplicaciones como las celdas solares²⁰, almacenamiento energético²¹, celdas de combustible²², electrónica y biotecnología²³ debido a la elevada conductividad eléctrica ($0,96 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$)¹⁸ y térmica ($3000\text{-}5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)²⁴, la elevada movilidad electrónica que en condiciones ambientales normales se ha calculado ($15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁸ y en condiciones de alto vacío y baja temperatura puede llegar a ser de $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.²⁵ El poco espesor que posee una lámina de grafeno hace que sea casi transparente a la luz, con un 97,7 % de transmitancia, y esto le confiere una elevada flexibilidad pero al mismo tiempo se trata de un material extremadamente resistente y duro (módulo de Young $1,05 \times 10^{12} \text{ Pa}$)²⁶.

Todas estas propiedades descritas corresponden a un grafeno “ideal”, en el que existe un ordenamiento perfecto de los átomos de carbono en forma de hexágonos formando una lámina en 2D. Este tipo de grafenos se han obtenido mediante técnicas de deposición química de vapor (CVD, de sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*) y por exfoliación mecánica de grafitos pirolíticos de alta cristalinidad, obteniéndose un mayor o menor grado de cristalinidad dependiendo de la técnica empleada, pero existen además multitud de materiales relacionados con el grafeno que poseen características estructurales que difieren del grafeno ideal (figura 2).

Por un lado se encuentran los grafenos defectuosos con la presencia de anillos de cinco o siete miembros, vacantes de átomos de carbono o agujeros. En estas vacantes se encuentran electrones desapareados que son especialmente reactivos. Además de los defectos debidos al carbono, existe otro tipo de grafenos que contienen grupos funcionales oxigenados tales como hidroxilos, ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas y epóxidos (estos últimos especialmente reactivos). Un ejemplo de este tipo de materiales es el óxido de grafeno (GO), en el que se pueden llegar a alcanzar porcentajes de oxígeno superiores al 50% en peso. Este GO se puede reducir mediante tratamientos térmicos o químicos empleando agentes reductores (hidracina, borohidruro sódico o H_2) para dar lugar a un óxido de grafeno reducido (rGO) con un contenido de oxígeno entre el 5 y el 10% en peso.

También se han descrito otros heteroátomos como elementos

dopantes del grafeno. Entre los más estudiados está el grafeno dopado con nitrógeno, pudiendo encontrarse como nitrógeno grafénico (enlazado solamente a átomos de carbono en la red grafénica) o como grupos amino. Además del nitrógeno, otros heteroátomos han sido también descritos como que pueden ser incorporados en la estructura del grafeno como el boro, azufre, fósforo o silicio²⁷⁻³⁰.

La incorporación de estos elementos en la red grafénica, produce cambios en la estructura electrónica del material debido a la distinta electronegatividad y tamaño respecto al carbono. Esto produce cambios en la conductividad eléctrica y en la naturaleza semiconductor, pudiendo obtener materiales semiconductores de tipo *n* o *p*, así como la posibilidad de interaccionar o reaccionar con sustratos de forma selectiva.

Actualmente existen multitud de métodos para la síntesis y fabricación de grafeno. Los diferentes métodos se pueden agrupar en dos bloques según la estrategia empleada. La estrategia “*top-down*” consiste en la separación, exfoliación o aislamiento de láminas de grafeno a partir de materiales que las contienen en sus estructuras. Los primeros métodos empleados para la obtención de grafeno fueron basados en estas técnicas¹⁸. Por otro lado se encuentra la estrategia “*bottom-up*”, que consiste en sintetizar láminas de grafeno de tamaño controlado por deposición de átomos de carbono, o por unión entre moléculas más pequeñas. Con estas técnicas se tiene un mayor control sobre el tamaño y espesor de las láminas. En la figura 3 se muestra un resumen de las técnicas más empleadas para la síntesis de grafeno, divididas según la estrategia, y la tabla 1 recoge una breve descripción de cada una de ellas.

Técnicas de obtención de grafeno

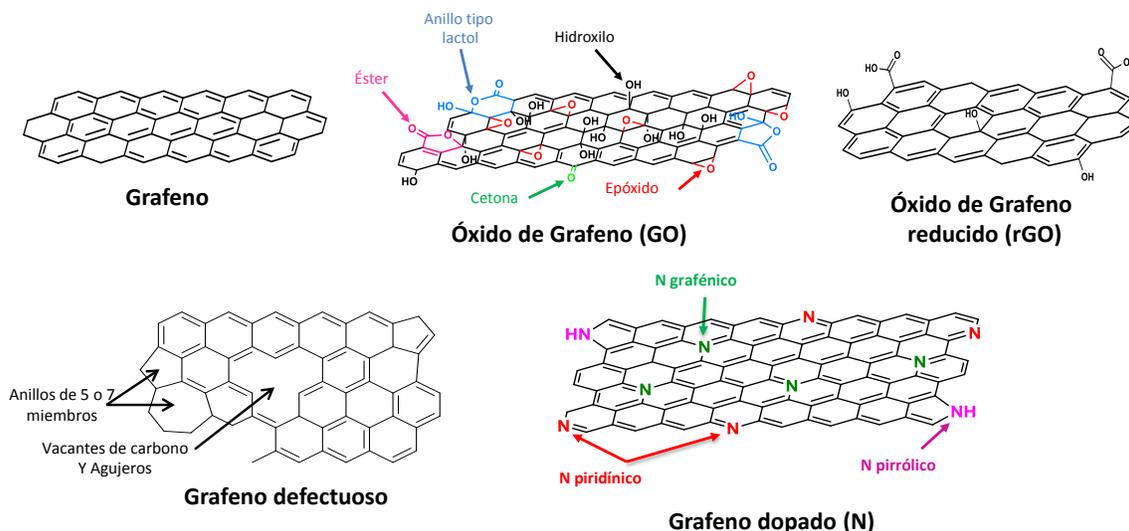


Fig. 2: Estructura esquemática de los diferentes tipos de grafeno.

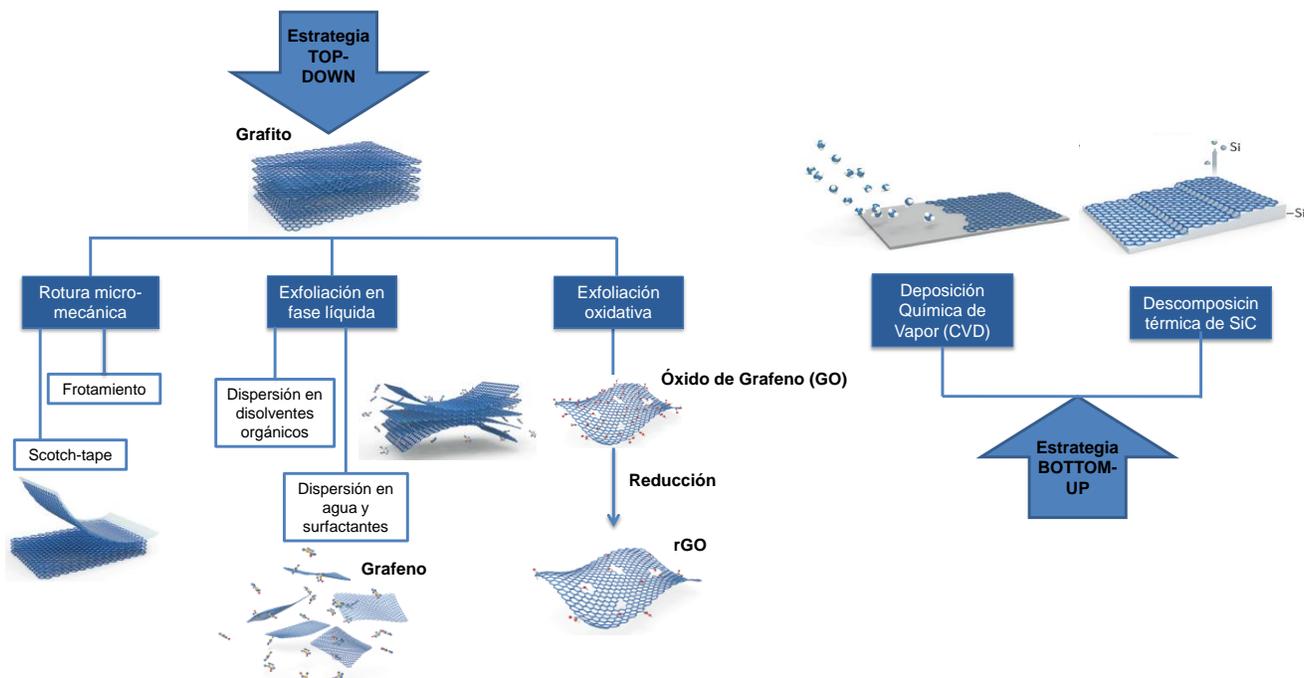


Fig. 3: Esquema de las técnicas más empleadas para la síntesis de grafeno³¹.

Tabla 1. Breve descripción de los métodos de preparación de grafeno más empleados.

Método de Síntesis	Descripción
Rotura micro-mecánica ¹⁸	<ul style="list-style-type: none"> • Empleo de cinta adhesiva para pelar las láminas de grafeno a partir de grafito altamente cristalino. • Deposición de las láminas sobre un sustrato de SiO₂. • Grafeno de alta calidad y elevadas propiedades eléctricas • Muy difícil de controlar el tamaño, el espesor y localización de las láminas. Aplicaciones muy limitadas.
Exfoliación en fase líquida ^{32,33}	<ul style="list-style-type: none"> • Empleo de disolventes orgánicos como NMP, DMF o DMSO como medio de exfoliación mediante ultrasonidos. • Rendimientos muy bajos (1-12%).
Exfoliación oxidativa (GO) ³⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Inicialmente se realiza una oxidación química de polvo de grafito (método Hummers) para dispersarlo en disolución • El GO se reduce posteriormente a grafeno mediante tratamiento térmico o con agentes reductores químicos. • Producción a gran escala para aplicaciones en supercondensadores, composites, etc. • Gran cantidad de defectos y grupos funcionales oxigenados residuales en el producto.
Deposición Química de Vapor (CVD) ³⁵	<ul style="list-style-type: none"> • Método de producción de grafeno monolámina o multi-lámina prometedor, económico y factible. • Empleo de sustratos de metales de transición (Cu, Ni, etc.) como catalizadores. • Flujo de la fuente de carbón (CH₄) y gases reactantes (H₂) a elevada temperatura (~1000°C) para permitir la nucleación del grafeno. • Obtención de monoláminas en el caso del Cu. • Relativamente fácil de escalar hasta ciertos tamaños de lámina para producir electrodos transparentes.
Descomposición de SiC	<ul style="list-style-type: none"> • Conversión de sustratos de SiC en grafeno mediante sublimación de los átomos de silicio de la superficie. • Se lleva a cabo a temperaturas elevadas (~1300°C) y alto vacío. • Equipamiento muy costoso.

Aunque el grafito es un material muy abundante en la corteza terrestre, y por tanto, económico, su exfoliación para obtener láminas de grafeno de tamaño nanométrico resulta muy difícil debido a la fuerte interacción π - π que existe entre ellas. Así, se han desarrollado métodos de obtención de grafeno a partir de grafito (estrategia *top-down*) o a partir de otros precursores (estrategia *bottom-up*) con diferente grado de rendimiento.

Sensores basados en grafeno para la detección de gases

Para la detección de gases se emplean fundamentalmente sensores de tipo químico. Un sensor de tipo químico se define como un dispositivo que es capaz de dar una respuesta ante un cambio químico local, en el entorno ambiental en el que se encuentra, mediante una señal eléctrica u electroquímica.

Debido a su espesor atómico, el grafeno exhibe una relación de superficie-volumen muy superior a cualquier otro material, ya que todos los átomos se encuentran dispuestos de forma superficial, lo cual implica que todos los átomos están expuestos a las especies reactivas. Esto, junto con la deslocalización electrónica en ambas caras de la lámina, hace que sea un material prometedor para el desarrollo de sensores con alta sensibilidad para la detección de gases o moléculas orgánicas.

El alcance de la interacción de los analitos con el grafeno puede variar entre una interacción débil, de tipo Van de Waals (vdW), hasta un enlace covalente fuerte. Cualquiera de estas interacciones provocará una perturbación, en mayor o menor medida, de la estructura electrónica del grafeno, siendo este el fundamento para la detección de dichas interacciones. Las interacciones no covalentes de tipo vdW pueden ser muy diversas y existen diversos factores que influyen en cómo es la interacción. La energía de tipo vdW depende de los efectos

locales y no locales que pueden ser aditivos, o no aditivos, los cuales se originan de la estructura electrónica subyacente del sistema. Estos efectos vienen determinados por una amplia gama de sistemas caracterizados por tener diferentes características estructurales (ej. tamaño, geometría), propiedades electrónicas (ej. enlaces covalentes o iónicos, hibridación, estado de oxidación, transferencia de carga), y efectos del entorno (ej. solvatación, interfaces, presión externa). Las características de cada uno de estos sistemas afectan a la estructura electrónica subyacente y por tanto a las interacciones de tipo vdW asociadas³¹.

Actualmente existe una gran variedad de métodos de modelaje para describir como estas consideraciones estructurales, electrónicas y de entorno afectan a la energía de vdW. Para ello se emplean aproximaciones que cambian entre métodos, y dependen del grado en como incorporan algunos efectos que influyen en las interacciones vdW.

En el caso del grafeno, las interacciones de tipo vdW vienen definidas por los orbitales π deslocalizados en ambas caras de la lámina y afectan las propiedades de los sensores. La interacción π - π o π -d con otras moléculas o reactivos, puede ser afinada modificando la estructura del grafeno con dopajes o funcionalizaciones, lo que produce una modificación de la disposición espacial de los orbitales π del grafeno y en consecuencia la interacción de vdW³⁷. Existen además, otros métodos no destructivos basados en ingeniería de proximidad capaces de modificar la interacción de vdW entre las láminas de grafeno, produciendo una desacoplamiento moderado de las láminas, de gran utilidad para aplicación en dispositivos electrónicos³⁸. Los sensores de gases basados en grafeno se basan en el empleo de los cambios en la conductividad eléc-

trica del material cuando se adsorben moléculas de gas en la superficie y actúan como dadores o aceptores de electrones. Esta sensibilidad se puede llevar incluso al límite, para la detección de una única molécula de gas³⁹. Esta extrema sensibilidad puede ser atribuida a diferentes factores. Por un lado, la estructura 2D del grafeno proporciona una gran área de detección, y además se puede llevar a cabo una funcionalización uniforme y efectiva (covalente o no-covalente) para aumentar la sensibilidad y selectividad. Por el otro lado, el grafeno es un material que tiene una señal de ruido extremadamente baja, incluso para corrientes prácticamente nulas, e incluso unos pocos electrones pueden causar cambios notables en la corriente. La conductividad eléctrica del grafeno es muy sensible a su entorno químico, produciendo como consecuencia un alto grado de sensibilidad y selectividad. Cuando estos sensores son expuestos a diferentes gases, la respuesta obtenida es diferente. En el caso de moléculasceptoras de electrones, como por ejemplo el NO₂ o el Cl₂, se produce un incremento en la conductividad debido a que se genera una corriente de electrones a través de los huecos que han provocado las moléculas de gas. Sin embargo, las moléculas donadoras de electrones como el NH₃, dopan el grafeno con más electrones, evitando que existan huecos por donde puedan circular los electrones y por tanto, la conductividad eléctrica disminuye.

Schedin y col. fueron los primeros investigadores que fabricaron un sensor microscópico de grafeno capaz de detectar moléculas individuales de gas³⁹. Demostraron que su sensor era capaz de responder incluso cuando una única molécula de gas se adsorbe sobre la lámina de grafeno.

Los estudios teóricos son de especial interés para la comunidad científica ya que ayudan a entender y analizar las interacciones entre las moléculas de gas y los nuevos materiales, y los resultados ayudan al diseño de nuevos sensores mejorados. Además, estos estudios teóricos ayudan a entender los resultados experimentales ya existentes.

La adsorción de moléculas de gas sobre el grafeno, ha sido el foco de numerosos estudios. El primer estudio llevado a cabo por Wehling y col.⁴⁰ confirmó que la densidad de estados (DOS) del grafeno, es adecuada para actuar como sensor químico, y explicó los resultados experimentales obtenidos por Schedin y col.³⁹ en la detección de una única molécula de NO₂ empleando un sensor de grafeno. Leenaerts y col.⁴¹ estudiaron la interacción entre el grafeno y diferentes moléculas de gas como H₂O, NH₃, CO, NO₂ y NO empleando simulaciones de primer-principio basadas en cálculos de la teoría de densidad funcional (DFT, de sus siglas en inglés *Density functional theory*). Los resultados mostraron que estas moléculas de gas se adsorben físicamente sobre la superficie de grafeno. Además, el análisis de la transferencia de carga indica que el NO₂ y el H₂O actúan como aceptores, mientras que el CO y NH₃ actúan como dadores, también de acuerdo con los resultados encontrados por Schedin y col.³⁹

Una estrategia empleada para aumentar la sensibilidad y selectividad de los sensores de grafeno, es el empleo de GO o rGO. Además, el empleo de estos materiales resulta en un método para la producción de dispositivos basados en grafeno a gran escala y a un coste reducido. Tanto el GO como el rGO tienen grupos funcionales oxigenados en sus estructuras, de tipo hidroxilo, ácidos carboxílicos, cetonas y epóxidos, que pueden aumentar la interacción con determinados gases y por tanto la sensibilidad y selectividad.

Prezioso y col.⁴² estudiaron varias formas de GO para optimizar la eficiencia de un sensor. El sensor se fabricó mediante recubrimiento por deposición de gota de una dispersión de láminas de GO en agua, sobre un sustrato con electrodos de Pt interdigitados, con un espacio entre dígitos de 10 μm. Se observó que el gran tamaño de lámina del GO (27 μm de tamaño medio y 500 μm de tamaño máximo) permite hacer contacto entre los dígitos del electrodo (figura 4). Cuando el sensor se

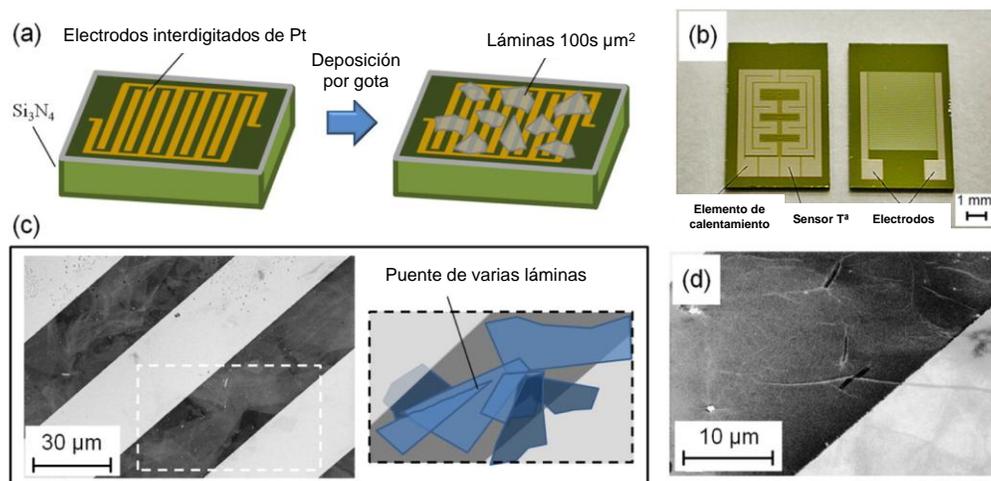


Fig. 4: (a) Esquema representativo del proceso de fabricación del dispositivo. Los contactos eléctricos entre los electrodos interdigitados de Pt se llevan a cabo mediante deposición por gota de láminas de GO. (b) Visión frontal del dispositivo con elementos para calentamiento y de medida de temperatura en la parte trasera. (c) Imagen de SEM de las láminas de GO uniendo dos electrodos de Pt adyacentes. (d) Imagen SEM de una lámina de GO sobresaliendo por el borde de un electrodo⁴². Adaptada de la referencia 42 con permiso de *American Chemical Society*, Copyright 2013.

ensaya tanto en un ambiente oxidante como reductor, se observa un comportamiento típico de tipo-p. Además, se estudió la respuesta específica ante NO_2 , variando la concentración de gas y la temperatura. Se demuestra que la actividad del sensor es atribuida mayoritariamente a los enlaces superficiales de los grupos funcionales oxigenados del GO. Se obtiene un límite de detección de 20 ppb con este sistema, demostrando la eficiencia y versatilidad del GO como sensor de gas, complementariamente al grafeno.

Debido a su cercana estructura con el grafeno y al mismo tiempo con algunos grupos funcionales oxigenados remanentes, hacen que el rGO sea buen conductor de la electricidad y puede actuar como sensor de gases. Además, el rGO es menos costoso de obtener en comparación con el grafeno, es fácilmente modificable con grupos funcionales adicionales, buen conductor de la electricidad y puede ser dispersado en agua.

Lu y col. demostraron que el rGO reducido químicamente exhibe un aumento de la respuesta del 360 % cuando es expuesto al NO_2 y al NH_3 respecto a la respuesta obtenida con un rGO reducido térmicamente (figura 5)⁴³. Esta mayor respuesta se atribuye a un mayor grado de reducción del material, lo que puede producir un mayor número de carbonos grafiticos, vacantes y defectos, proporcionando ms sitios de enlace para adsorción molecular y por tanto incrementar la sensibilidad. Fowler y col. también reportaron el desarrollo de un sensor de tipo químico basado en grafeno convertido químicamente (CCG), depositando dispersiones con hidracina sobre electrodos interdigitados mediante *spin-coating*⁴⁴. Ellos observaron que la respuesta obtenida para NO_2 y NH_3 fue opuesta, lo cual está de acuerdo con las observaciones de Yavari y col. y sostiene el mecanismo de la transferencia de carga propuesto para el grafeno⁴⁵.

Otros agentes reductores menos comunes como el pirrol, se han empleado para la reducción de óxido de grafeno, obteniendo un sensor de gas ultrarrápido y sensible para la detección de NH_3 , basado en óxido de grafeno reducido⁴⁶. El límite de detección alcanzado fue de 1 ppb de NH_3 con un rápido tiempo de respuesta.

Haciendo uso de técnicas de deposición de grafeno más novedosas, Ruoff y col. desarrollaron un sensor para detectar gases tóxicos como el NO_2 y el Cl_2 a temperatura ambiente empleando la técnica de impresión *inkjet*, proporcionando un dispositivo flexible de películas de grafeno finas⁴⁷. Ante la exposición del dispositivo a los vapores de un gas aceptor de electrones, la conductividad del sensor aumenta sustancialmente, lo que está de acuerdo con el aumento de portadores de carga (figura 6). Por ejemplo, cuando se expone el sensor de forma sucesiva a concentraciones decrecientes de NO_2 entre 100 ppm-500 ppb, la conductividad aumenta de forma lineal. Con este sensor de rGO/PET, se alcanza un límite de detección teórico para el NO_2 de 400 ppt. Cuando el dispositivo se expone a un vapor de Cl_2 también se observa una disminución en la resistividad de la película. En este caso, para que el sensor sea reversible, se necesita una irradiación con luz UV.

Empleando una estrategia distinta, Fattah y colaboradores fueron capaces de desarrollar un novedoso sensor para la detección de H_2S en concentraciones de 10 ppm. El mecanismo fue basado en el desarrollo de la unión de grafeno/n-Si Schottky. La estructura del sensor basada en la unión Schottky fue fabricada por exfoliación mecánica de grafito natural altamente ordenado sobre un sustrato de silicio de tipo n <100>⁴⁸.

Con el fin de aumentar las sensibilidades ante un gas determinado, se han desarrollado nuevas estrategias de síntesis de materiales grafénicos modificados para controlar las propiedades fisicoquímicas. Estas modificaciones pueden ser de tipo químico, como son la introducción de defectos y dopantes, o la funcionalización de grafeno con nanopartículas metálicas y óxidos metálicos para obtener materiales híbridos. Haciendo uso de esta estrategia, Cuong y col. emplearon un como sensor un composite de rGO/óxido metálico para la detección de H_2S a temperatura ambiente en una concentración de 2 ppm⁴⁹. Estos sensores fueron fabricados haciendo crecer nanopartículas de ZnO sobre la superficie del rGO. La alta sensibilidad se debe a la liberación de oxígeno del grafeno en la primera etapa de reducción térmica generando un grafeno de tipo-p y la posterior adsorción de H_2S .

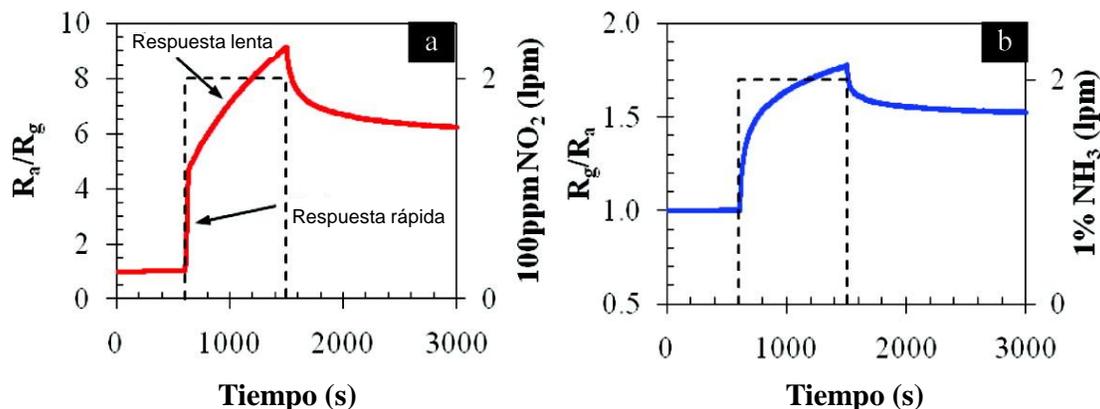


Fig. 5: Respuesta obtenida por el rGO reducido químicamente ante la exposición de (a) 100 ppm de NO_2 y (b) 1 % de NH_3 ⁴³. Adaptada de la referencia 43 con permiso de *American Chemical Society*, Copyright 2011.

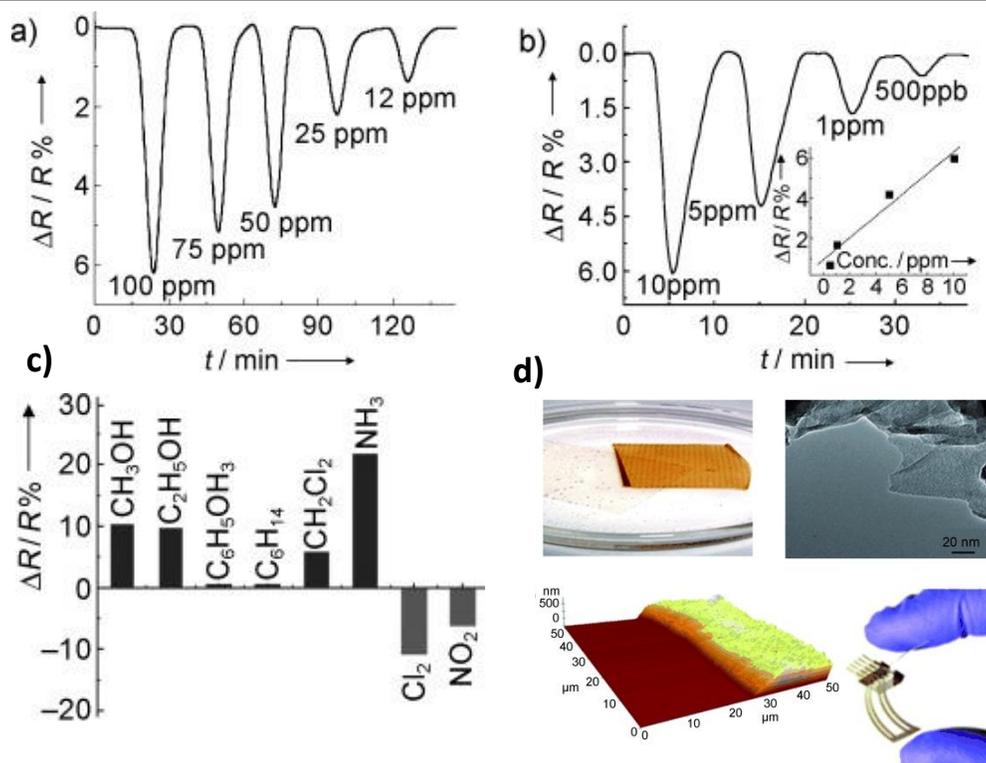


Fig. 6: Resultados de un sensor de gas basado en películas de rGO obtenidas por reducción de películas de óxido de grafeno con ácido ascórbico, y su caracterización. Representación de la resistencia frente al tiempo para el sensor de rGO depositado sobre PET por impresión *inkjet* cuando se expone a un vapor de NO_2 empleando un sensor con las tiras (a) gruesas y (b) finas. (c) gráfico de la selectividad para diferentes vapores orgánicos saturados, NH_3 (100 ppm), NO_2 (100 ppm) y Cl_2 (100 ppm). (d) Película de óxido de grafeno fabricada por impresión *inkjet*, despegada del sustrato PET, imágenes TEM y AFM de la película de rGO obtenida por reducción con ácido ascórbico; Imagen digital del sensor de cuatro puntas de rGO/PET fabricado por impresión *inkjet*⁴⁷. Adaptada de la referencia 47 con licencia número 4899201172455 de John Wiley and Sons.

Siguiendo con la estrategia de desarrollo de materiales híbridos para aumentar la sensibilidad hacia un gas determinado, Wang y col. incorporaron nanopartículas de Pd y SnO_2 sobre óxido de grafeno reducido, para formar híbridos Pd- SnO_2 -rGO como material sensible para gas NO_2 ⁵⁰. Mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), se determina un tamaño de las nanopartículas depositadas sobre el rGO entre 3-5 nm. Cuando este material es expuesto a 1 ppm de gas NO_2 a temperatura ambiente, se obtiene una respuesta de 3,92 con un tiempo de respuesta de 13s, el cual es mejor en comparación con rGO y con el híbrido SnO_2 -rGO. Sin embargo, como consecuencia de la adición de nanopartículas de Pd, el tiempo de recuperación es de 105s. Para llevar a cabo un test de respuesta a la concentración, el sensor se expuso a un rango de concentraciones de NO_2 entre 50 ppb y 2 ppm. Se obtuvo un aumento de la respuesta con la concentración de gas. La selectividad del sensor de Pd- SnO_2 -rGP se examinó frente a Cl_2 , NO y algunos compuestos orgánicos volátiles comunes (VOCs, de sus siglas en inglés *Volatile Organic Compounds*). Los resultados mostraron una alta selectividad de este material al gas NO_2 . Esta mejora se debe principalmente a las propiedades catalíticas de las nanopartículas de Pd, que proporcionan sitios activos preferentes para el NO_2 . El mismo grupo de Wang y col. también llevaron a cabo experimentos introduciendo vacantes de oxígeno (OV,

de sus siglas en inglés *oxygen vacancies*) en las láminas de rGO de un material híbrido decoradas con nanopartículas de SnO_2 ⁵¹. Las vacantes de oxígeno aumentan la adsorción de moléculas de O_2 , y por tanto la adsorción de las moléculas de NO_2 en las nanopartículas de SnO_2 . Ante la exposición de este material grafénico híbrido SnO_2 -rGO-OVs ante 1 ppm de NO_2 , se obtuvo una respuesta de 3,80 con un tiempo de respuesta y recuperación razonable. La respuesta ante el gas NO_2 de estos materiales es mejor que la mostrada por otros sensores basados en rGO previamente descritos.

La tendencia actual en el desarrollo de este tipo de sensores es mediante una técnica novedosa, simple y de bajo coste como es la impresión digital. Esta técnica permite la deposición del material de forma controlada, en espacios muy pequeños. Empleando esta técnica se han descrito algunos sensores para la detección de gases como es el caso de un film compuesto por grafeno y PEDOT:PSS sobre un sustrato flexible como sensor novedoso para la detección de NH_3 desarrollado por Seekaew y col.⁵² Este sensor exhibe una buena respuesta y elevada selectividad al NH_3 en concentraciones bajas de entre 25 y 1000 ppm a temperatura ambiente.

En la tabla 2 se muestra un resumen de las propiedades de algunos ejemplos de sensores basados en grafeno para la detección de diferentes gases.

Tabla 2. Resumen de las propiedades para sensores de diferentes gases basados en grafeno

Material	Gas	Concentración	Respuesta	Tiempo respuesta (s)	Tiempo recuperación (s)
$\text{SnO}_2/\text{NRGO}^{53}$	NO_2	5 ppm	1,38 (R_a/R_g)	45	168
$\text{Pd-SnO}_2\text{-rGO}^{50}$	NO_2	1 ppm	3,92 (R_a/R_g)	13	105
rGO-Au^{54}	NO_2	5 ppm	1,33 (R_a/R_g)	132	386
$\text{G+PEDOT:PSS impreso}^{52}$	NH_3	25 ppm	-	180	300
rGO/Pirrol^{55}	NH_3	1 ppb	2,4% ($\Delta R/R_0$)	1,4	76
G/Pt^{56}	H_2	1 %	80 % ($\Delta R/R_0$)	120	1200
rGO/Pd^{57}	H_2	0,2 ppm	0,4% ($\Delta R/R_0$)	1200	900
G^{58}	SO_2	50 ppm	100 % ($\Delta R/R_0$)	120	120
$\text{rGO/Cu}_2\text{O nanocrustales}^{59}$	H_2S	5 ppb	11 % ($\Delta R/R_0$)	120	120

Sensores de presión y deformación

Los dispositivos portátiles autónomos (*wearable devices*) van a ser cruciales en el desarrollo tecnológico de los dispositivos electrónicos inteligentes personales. Los sensores de presión y deformación, una de las áreas de investigación más populares en los últimos años, son el componente principal de la electrónica inteligente y flexible.

El grafeno, un nanomaterial avanzado con excelentes propiedades mecánicas, elevada conductividad y flexibilidad, se postula con gran potencial para su aplicación en robótica, automatización, dispositivos de monitorización de la salud humana, etc. En la última década, gracias a las propiedades de este material, se han desarrollado sistemas con grafeno para aplicaciones como sensores de presión y deformación^{60,61}. Los sensores de presión basados en grafeno pueden ser aplicados en integración de dispositivos, monitorización de la salud, movilidad humana o en la inteligencia artificial. Según se muestra en la figura 7, los métodos de transducción de estos sensores de presión pueden ser de tipo capacitivo, resistivo o piezoeléctrico.

Los **sensores resistivos** son aquellos que convierten la fuerza externa en una variación de la resistencia, detectando cambios en la señal eléctrica. Debido al sencillo método de medida y el amplio rango de detección, estos sensores, son los más co-

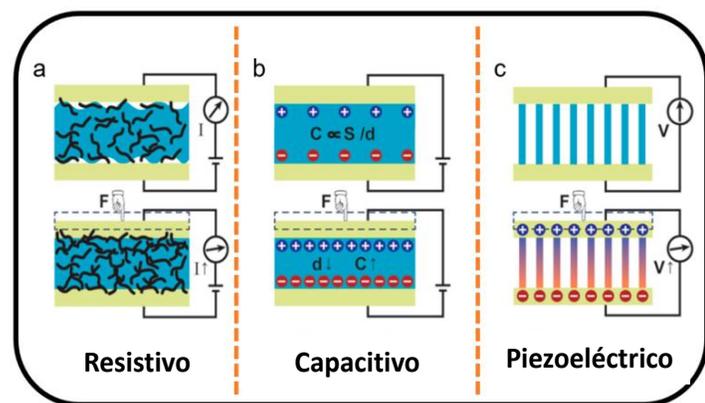


Fig.7: Ilustración esquemática de los métodos de transducción para los sensores de presión y deformación (a) resistivo, (b) capacitivo y (c) piezoeléctrico. Adaptada de la referencia 62.

múnmente empleados en la actualidad. Además, los sensores resistivos basados en grafeno han demostrado gran potencial de aplicación en la detección del movimiento humano y la inteligencia artificial. Un ejemplo de sensor de presión de tipo resistivo basado en grafeno es la esponja fabricada por Yao y col. basada en una lámina de grafeno envuelta en poliuretano, que resulta en una buena sensibilidad ($0,26 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$) en un rango de presiones bajo ($< 2 \times 10^3 \text{ Pa}$) llegando a detectar una presión mínima de 9 Pa. Este sistema resulta fácilmente escalable y de bajo coste sin emplear nanoestructuras complejas⁶³. Para elevadas presiones, un sensor con estructura tridimensional de grafeno soportado en una fibra de seda, presenta una buena selectividad de $0,4 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ en un rango de medida de hasta $140 \times 10^3 \text{ Pa}^{64}$. El desarrollo de un nanopapel compuesto por grafeno y nanocelulosa altamente estirable, es un ejemplo de sensor de deformación que emplea un método de transducción de tipo resistivo. Este nanopapel macroporoso embebido en una matriz elastómera llega a alcanzar una estirabilidad del 100%⁶¹. Samad y col. desarrollaron un sensor de presión y deformación que puede actuar tanto a altas como bajas presiones como deformaciones. El sistema consiste en un monolito de grafeno preparado en dos sencillos pasos. La espuma es sumergida en una suspensión de GO, y tras un calentamiento a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte, se reduce el GO a rGO, y se elimina la espuma de poliuretano. La estructura resultante se infiltra con polímero PDMS. Este sensor muestra grandes cambios en la resistencia del material al ser sometido a bajas presiones y deformaciones. Modificando la carga de grafeno, se modifica la sensibilidad ante las compresiones, y por tanto este sensor puede ser usado en un amplio rango de presiones/deformaciones⁶⁵.

Mantener una buena sensibilidad en un amplio rango de presiones, es uno de los objetivos principales de este tipo de sensores. Tian y col. desarrollaron un sensor de presión de tipo resistivo basado en grafeno sobre LSG. Gracias al gran espacio entre láminas del grafeno provocado por el LSG y a la forma única en V de este material, se consiguen sensibilidades de $0,96 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ en un rango de presiones de $0-50 \times 10^3 \text{ Pa}^{66}$.

Generalmente este tipo de sensores, están basados en materiales compuestos donde el grafeno se adiciona sobre una matriz

polimérica o fibra, confiriéndole propiedades de sensor al someterse a presiones o deformaciones gracias a las variaciones de resistividad que se producen. Al contrario del comportamiento habitual de estos sistemas, el grupo de Coleman y col. desarrollaron un sensor con extraordinarias, pero inusuales propiedades electroquímicas al añadir grafeno a una plisilicona altamente viscoelástica (conocida como *Silly Putty*). Este nanomaterial se comporta de igual forma tanto en deformaciones de compresión como de estiramiento. El cambio en la variación de la resistencia aumenta para bajas presiones, y decrece rápidamente a presiones elevadas. Este comportamiento es totalmente diferente al observado por los sensores de este tipo, donde el incremento de la resistencia aumenta con la presión. El factor de Gauge (sensibilidad) alcanzado por este sensor a bajas presiones es superior a 500. Este fenómeno está asociado con la movilidad de las láminas de grafeno en la matriz del polímero de baja viscosidad. La sensibilidad del material aumenta al disminuir la viscosidad. Este sensor electroquímico es capaz de medir el pulso humano o la presión de la sangre con gran precisión⁶⁷.

Los **sensores capacitivos** son otro tipo de sensores de presión tradicionales. Estos pueden detectar variaciones en la fuerza en diferentes direcciones cambiando el área efectiva del material sensor y el espacio entre los electrodos para obtener una señal eléctrica⁶⁸. Un cambio en el desplazamiento provoca un cambio en la capacitancia. La sensibilidad y estabilidad de los sensores capacitivos depende de las propiedades de compresión de la capa dieléctrica.

Debido a la excelente conductividad, las buenas propiedades mecánicas y la elevada área superficial, el grafeno es un electrodo ideal para ser empleado en sensores de tipo capacitivo. Gracias a las diferentes tipos de grafenos que existen, este material puede ser usado como conductor eléctrico o como dieléctrico. El GO se ha empleado como material dieléctrico en la fabricación de sensores de presión capacitivos. Con estos dispositivos se pueden llegar a detectar presiones muy pequeñas de 0,24 Pa con un tiempo de respuesta de 100ms y con una sensibilidad de $0,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ ⁶⁹. He y col. desarrollaron un sensor de presión capacitivo haciendo uso del grafeno como material conductor en una estructura sencilla de tipo sándwich con una red de nylon con agujeros de tamaño micrométrico como material dieléctrico. El sensor se ensambla con un sustrato de PDMS y presenta una sensibilidad de $0,33 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ en el rango de presiones por debajo de $1 \times 10^3 \text{ Pa}$. El límite de detección es muy bajo (3,3 Pa) y muestra una buena estabilidad después de 1000 ciclos⁷⁰.

Los **sensores piezoeléctricos** generan una diferencia de potencial en su superficie debido a una polarización eléctrica que aparece al ser sometidos a tensiones mecánicas. Se requieren materiales especiales que sean capaces de generar cambios eléctricos ante un estrés mecánico. Se ha demostrado que el grafeno puede generar un efecto piezoeléctrico, existiendo ejemplos de sensores de presión basados en grafeno que emplean este sistema de transducción^{71,72}. Este tipo de sensores se

ha empleado para detección de señales de presión continua en estático, como por ejemplo en el trabajo de Yogeswaran y col. donde se emplea un transistor de efecto de campo de grafeno (GFET), como sensor táctil. Este sensor trabaja a voltajes bajos de 100 mV, de modo que resulta interesante para su aplicación en electrónica portable (*wearable*). El dispositivo muestra una sensibilidad de $4,55 \text{ Pa}^{-1}$, incluso superior a la de los FET de Si y orgánicos, en un amplio rango de presiones. Además, el sensor exhibe una respuesta estable por encima de los 400 ciclos sin muestras de degradación en su funcionamiento, demostrando su potencial uso en aplicaciones reales⁷³. En busca de una mejor adaptabilidad a distintos tipos de dispositivos, Plesco y col. desarrollaron un sensor de presión flexible basado en un aerogel de grafeno microestructurado, funcionalizado con CdS microcristalino. Con esta tecnología se consigue un nano-compuesto ultraligero y flexible. La respuesta piezoeléctrica del material en el rango de presión entre 1×10^5 y $5 \times 10^5 \text{ Pa}$, siendo más de un orden de magnitud superior al de una membrana de grafeno suspendida, obteniendo una sensibilidad media de $0,32 \text{ Pa}^{-1}$ ⁷⁴.

Los diferentes procedimientos de fabricación y estructuras (0D fullerenos, 1D fibras, 2D láminas y 3D estructura porosa), en los sensores de presión y deformación basados en grafeno, proporciona diferentes propiedades y funciones. Por ello, es importante clasificar y distinguir cada uno de estos parámetros ya que pueden servir para diferenciar las características y funciones de los sensores. Los parámetros más importantes a tener en cuenta en los sensores de presión y deformación basados en grafeno son la sensibilidad, factor gauge (generalmente en los sensores de deformación), rango de detección, linealidad, histéresis, tiempo de respuesta y tiempo de relajación.

Los sensores de grafeno basados en la estructura 0D, son aquellos que usan un material compuesto en el que uno de los componentes es un fullereno (considerado como una estructura 0D), que actúa como agente lubricante reduciendo la fricción entre los materiales laminares presentes en el sensor. Estos sistemas, debido a la dificultad de ser soportados como único material en un sensor, generalmente van acompañados de otros materiales, como láminas de grafeno, actuando como material activo. Debido al complicado procedimiento de preparación y su limitado papel como material activo en el sensor, existen pocos estudios en sensores de presión con esta estructura⁷⁵.

En cuanto a la estructura 1D, son sensores que emplean materiales con estructura de tipo fibra en la composición del sensor, pero siempre empleado grafeno como principal material activo⁷⁶. Este tipo de estructura unidimensional, ha sido más empleada en sensores de presión basados en grafeno, sin embargo, las limitaciones dimensionales hacen que solamente pueda ser presionados o estirados en una dirección, causando limitaciones de anisotropía. Además, la sensibilidad suele ser relativamente baja en comparación con otras estructuras.

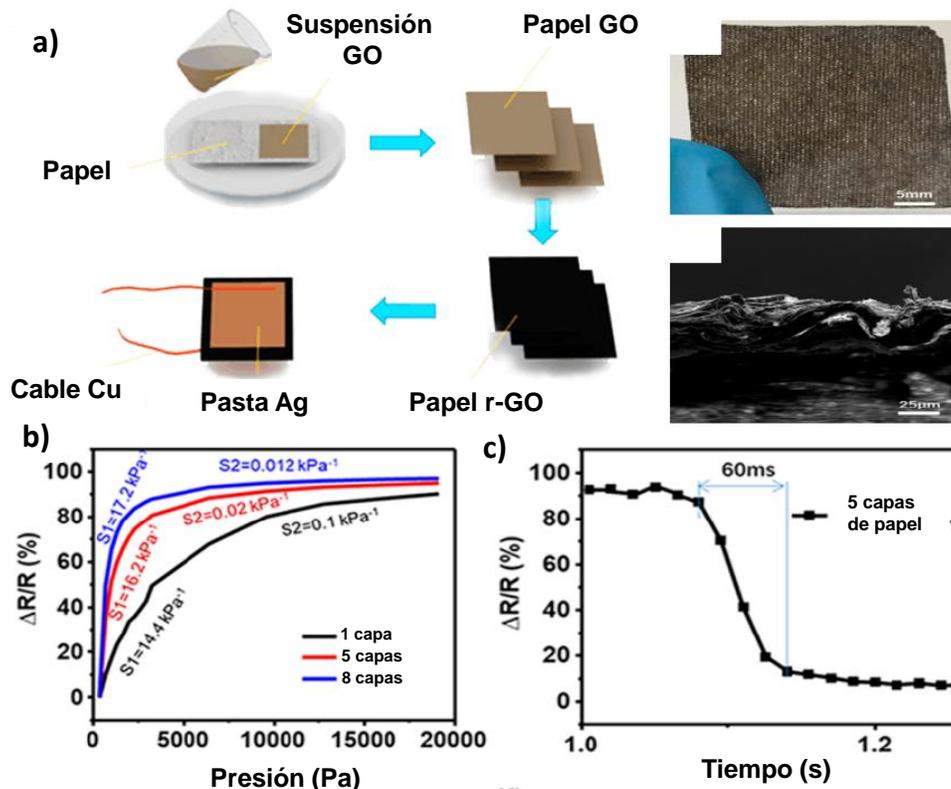


Fig.8: (a) Proceso de fabricación de un sensor de presión de grafeno con estructura 2D, (b) sensibilidad y linealidad del sensor y (c) tiempo de respuesta. Adaptada de la referencia 62.

Las estructuras 2D y 3D son las más estudiadas como sensores de presión/deformación basados en grafeno. Por tanto, la revisión se va a centrar en este tipo de estructuras para mostrar con mayor detalle algunos ejemplos de sensores de presión/deformación basados en grafeno empleando estas estructuras.

La estructura clásica del grafeno es en 2D, y por tanto, existen multitud de ejemplos empleando este tipo de sistemas. Este tipo de estructura, se puede obtener empleando métodos sencillos como la filtración por succión de una suspensión del material activo, o por métodos generalmente más sofisticados como el crecimiento por CVD, síntesis química, etc.

En un caso típico, Ren y col. propusieron un sensor de presión basado en un papel de grafeno con un gran potencial para ser empleado en la detección de movimiento humano y monitorización de la salud⁷⁷. Este sensor mostró una gran sensibilidad, una repetitividad estable y buena histéresis. El procedimiento de preparación del material consta de diferentes etapas, partiendo de la deposición de una suspensión de GO sobre un papel que posteriormente es reducido para obtener rGO más conductor. El dispositivo se monta con haciendo uso de una pasta de plata u unos contactos de cobre. En la figura 8 se observa la elevada sensibilidad de $17,2 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ en el rango de $0-2 \times 10^3 \text{ Pa}$ así como un tiempo de respuesta de 60 ms.

Los sensores de presión/deformación basados en grafeno, pueden ser presionados o estirados en todas las direcciones en el plano. Dependiendo de las necesidades, los sensores de

grafeno basados en estructura 2D, pueden ser fabricados y adaptados para detectar fuerzas más o menos fuerte. La mayoría de estas estructuras 2D presentan baja histéresis, buena linealidad y una sensibilidad aceptable.

Otro tipo de estructuras ampliamente usadas como sensores de presión/deformación basadas en grafeno, son las 3D: Generalmente este tipo de estructuras se obtienen por técnicas de liofilizado, y se obtienen estructuras porosas con gran capacidad de ser comprimidas.

Un ejemplo representativo de este tipo de estructuras, es un sensor de presión y deformación novedoso preparado por inmersión de una espuma de poli-imida en una suspensión de GO. La espuma actúa como molde, y posteriormente se somete a una reducción química y térmica. En la figura 9 se puede observar el procedimiento experimental para la obtención de este material. Este sensor de presión y deformación con estructura 3D tiene buena sensibilidad ($0,36 \times 10^3 \text{ kPa}^{-1}$ en el rango de $0-4 \times 10^3 \text{ Pa}$) y linealidad, pudiendo ser empleado en monitorización de la salud y movilidad humana. En la imagen de SEM de la figura 9 se observa la estructura porosa del material. Mediante la regulación de la densidad y tamaño de los materiales empleados como sensores, es posible controlar el tamaño de los poros internos de la espuma tridimensional de grafeno.

Los sensores de presión y deformación basados en grafeno con estructura tridimensional pueden ser presionados o estirados en todas las direcciones del espacio. Estos sensores pue-

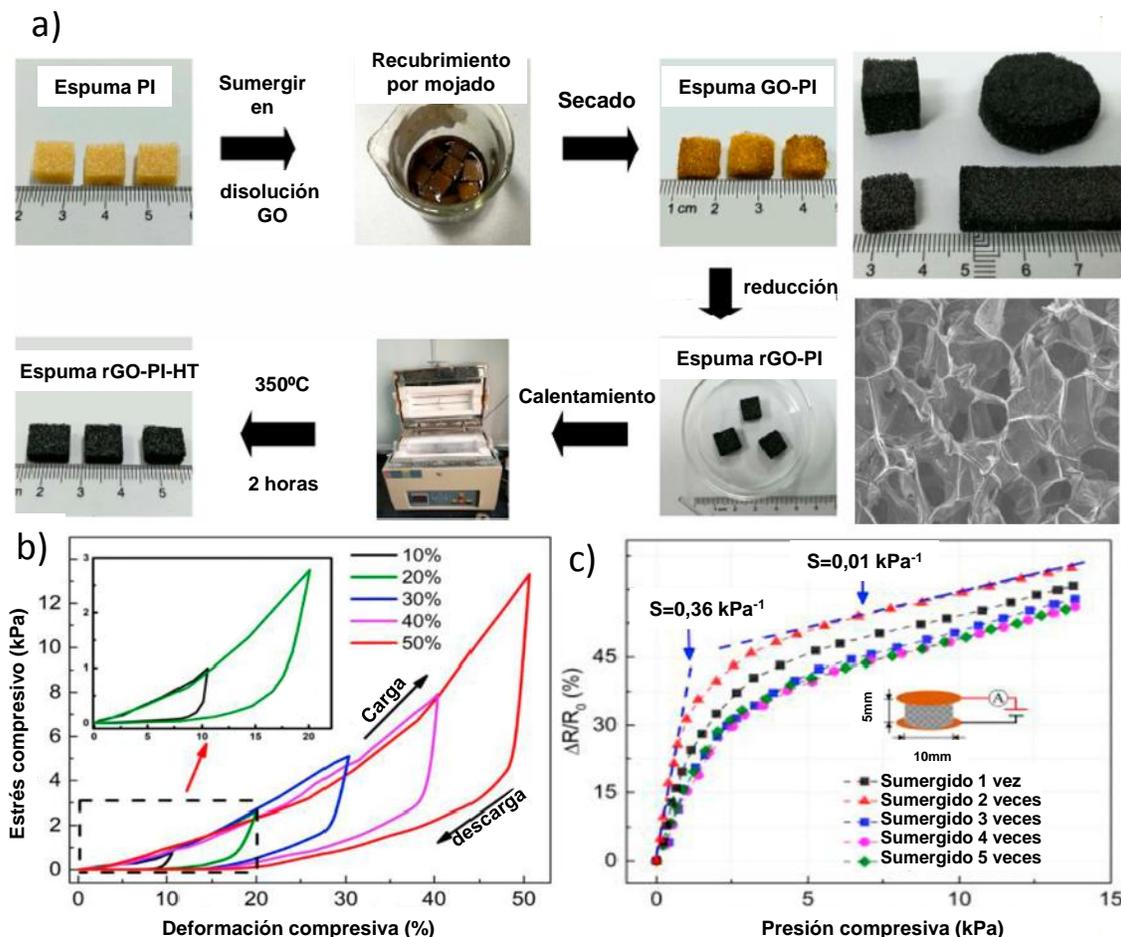


Fig. 9: (a) Proceso de fabricación de un sensor de presión de grafeno con estructura 3D, (b) tiempo de respuesta y (c) sensibilidad y linealidad del sensor. Adaptada de la referencia 62.

den detectar grandes fuerzas o incluso muy pequeñas con muy poco efecto de histéresis, buena linealidad y sensibilidad. Por todo esto, este tipo de sensores de presión y deformación basados en grafeno con estructura 3D tienen un gran potencial de desarrollo en la próxima década.

Con estos ejemplos representativos, los sensores de grafeno han mostrado una buena sensibilidad como detectores de presión y deformación. Esto ha provocado que tengan potencial en la diagnosis medica remota y en la mejora de la maquina biónica.

Las señales fisiológicas como el pulso y la frecuencia cardiaca, deben de ser medidas con gran precisión. Por tanto, la detección en regiones de baja presión y bajos factores de gauge con buena sensibilidad, son esenciales para la detección de estos parámetros en el cuerpo humano. En este sentido, Gong y col. propusieron un sensor de deformación basado en grafeno eficiente, de bajo coste y extrafino con una gran sensibilidad⁷⁸. Este sensor alcanza un factor de gauge de hasta 9,9, más del 350% de estirabilidad, rápida respuesta en torno a los 22 ms, y una repetitividad superior a los 5000 ciclos. Este sensor de deformación basado en grafeno, ha sido aplicado en la detección del movimiento humano, siendo capaz de leer el pulso de la arteria radial en tiempo real.

Por otro lado, Shen y col. demostraron que un sensor de presión basado en grafeno con buena estabilidad y sensibilidad, también puede ser empleado para la detección de movilidad humana⁷⁹. La sensibilidad de presiones hasta $31,6 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ puede ser detectada de forma independiente y efectiva en este sensor, lo que hace que se convierta en un sensor integrado con enormes propiedades. Tal y como se muestra en la figura 10d el sensor registra la corriente generada por la ondulación del pecho durante condiciones de reposo y de ejercicio durante 6 s, pudiendo por tanto actuar como sensor de pulso en tiempo real.

Además de la monitorización de las constantes vitales humanas, este tipo de sensores de presión y deformación basados en grafeno, también han sido empleados para la monitorización de la movilidad humana externa, como puede ser la detección de gestos, el tipo de pisada o la expresión facial⁸⁰⁻⁸².

En la tabla 3, se recogen las propiedades mostradas por algunos sensores de presión y deformación. Se muestran ejemplos para sensores con los tres mecanismos de transducción descritos para este tipo de sensores (resistivo, capacitivo y piezoeléctrico), así como las diferentes estructuras comentadas con anterioridad (0D, 1D, 2D y 3D).

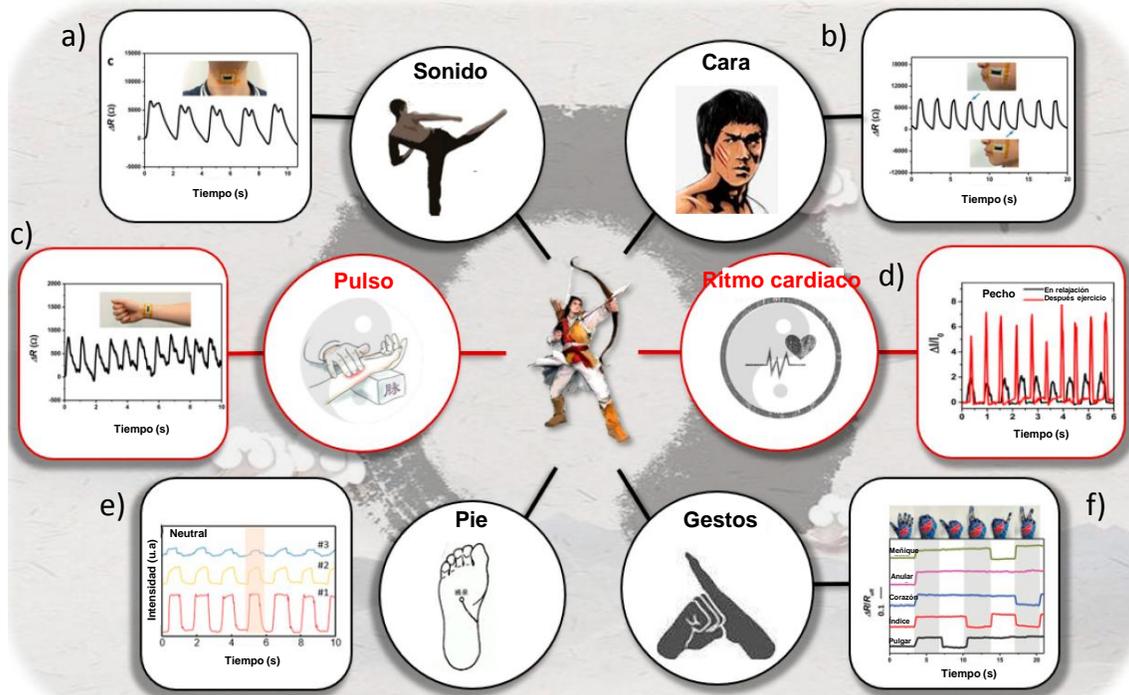


Fig. 10: Ejemplo de monitorización en tiempo real de contantes vitales y movimientos empleado sensores de presión y deformación basados en grafeno⁶².

Tabla 3. Resumen de las propiedades mostradas por sensores de presión y deformación basados en grafeno con diferentes mecanismos de transducción. En los sensores de deformación se muestra el factor Gauge y en los de presión la sensibilidad.

Material sensor	Tipo sensor	Mecanismo Transducción	Sensibilidad/ Factor Gauge	Rango Detección	Tiempo Respuesta
Composite 0D-1D-2D ⁷⁵	0D Deformación	Resistivo	2392,9 ($\epsilon=62\%$)	0-62%	-
PDCY-rGO ⁷⁶	1D Deformación	Resistivo	35 ($\epsilon=0,2\%$)	0,2-100%	<100ms
AgNW/Grafeno ⁸³	1D Deformación	Capacitivo	-	5-200%	<1ms
GWF ⁸⁴	2D Deformación	Resistivo	500 ($\epsilon=2\%$)	0-40%	<30ms
Grafeno/PDMS ⁸⁵	3D Deformación	Resistivo	55,1 ($\epsilon=25\%$)	0-64%	400ms
PTNWs/Grafeno ⁸⁶	1D Presión	Piezoelectrico	$9,4 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$	0-1,5 kPa	5-7ms
rGO/PVDF ⁸⁷	1D Presión	Resistivo	$15,6 \text{ kPa}^{-1}$	1,2 Pa-60 kPa	5ms
rGO ⁶⁹	2D Presión	Capacitivo	$0,8 \text{ kPa}^{-1}$	0,24Pa-4kPa	<100ms
ACNT/Grafeno ⁸⁸	2D Presión	Resistivo	$19,8 \text{ kPa}^{-1}$	0,6Pa-0,3kPa	<16,7ms
rGO/PU ⁶³	3D Presión	Resistivo	$0,26 \text{ kPa}^{-1}$	0-10kPa	-
G-S ⁸⁹	3D Presión	Capacitivo	$1,04 \text{ kPa}^{-1}$	0-20kPa	<5ms

Conclusiones

Debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, junto con su elevada área superficial y espesor atómico, el grafeno posee gran potencial para el desarrollo de multitud de tipos de sensores. En esta revisión se hace un repaso a los recientes avances en sensores para la detección de gases y sensores de presión/deformación, por ser los más desarrollados y con mayor interés en la actualidad.

Mediante la selección del tipo de grafeno, y en ocasiones llevando a cabo un dopaje o funcionalización del material, se han obtenido sensores capaces de detectar diferentes gases tóxicos (NO_2 , NO , CO , CO_2 , NH_3 ...) con buena sensibilidad y

selectividad, lo cual resulta de gran interés desde el punto de vista medioambiental. En cuanto a los sensores de presión/deformación, actualmente despiertan un gran interés debido al potencial de aplicación en dispositivos “wearable” para la monitorización de la salud humana o la inteligencia artificial. Se han descrito los diferentes mecanismos de transducción mediante los cuales funcionan los sensores de presión y deformación, así como las diferentes estructuras dimensionales que puede adoptar el grafeno. Los sensores de presión/deformación de tipo resistivo empleando grafeno en 2D y 3D son los más prometedores por su sencillez y sensibilidad ante las modificaciones estructurales.

Aunque se ha realizado un gran progreso en los últimos años en el desarrollo de sensores para detección de gases y en sensores de presión/deformación, existen todavía retos por alcanzar, como es la mejora de la sensibilidad, la biocompatibilidad en el caso de sensores implantables o el escalado a nivel industrial, que pasa por una reducción en los costes de los procesos de síntesis del grafeno. Además, la miniaturización y la integración de los dispositivos con funcionalidades hechas a medida, es otro de los retos que existen hoy en día para satisfacer las necesidades de la sociedad actual.

En definitiva, los sensores de gases y de presión/deformación tienen todavía un gran potencial de investigación y un amplio abanico de aplicaciones futuras.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del gobierno de España por la financiación recibida a través del Subprograma Torres-Quevedo del Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad 2013-2016 en el marco del proyecto eGRAF (PTQ-17-09497).

References

1. C Shi, H Ye, H Wang, DE Ioannou, Q Li. Precise gas discrimination with cross-reactive graphene and metal oxide sensor arrays. **Applied Physics Letters**, **113(22)**, 222102 (2018).
2. G Domènech-Gil, S Barth, J Samà, P Pellegrino, I Gràcia, C Cané, *et al.* Gas sensors based on individual indium oxide nanowire. **Sensors and Actuators B Chemistry**, **238**, 447–454 (2017).
3. A Shokri, N Salami. Gas sensor based on MoS₂ monolayer. **Sensors and Actuators B: Chemistry**, **236**, 378–385 (2016).
4. M Makoto, F Shu, E Takashi. Demonstration of NO_x gas sensing for Pd/ZnO/GaN heterojunction diodes. **Journal of Vacuum Science and Technology**, **33(1)**, 013001 (2015).
5. V Georgakilas, JN Tiwari, KC Kemp, JA Perman, AB Bourlinos, KS Kim, *et al.* Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, **116(9)**, 5464–5519 (2016).
6. MAH Khan, MV Rao, Q Li. Recent Advances in Electrochemical Sensors for Detecting Toxic Gases: NO₂, SO₂ and H₂S. **Sensors**, **19(4)**, 905 (2019).
7. S Novikov, N Lebedeva, A Satrapinski, J Walden, V Davydov, A Lebe. Graphene based sensor for environmental monitoring of NO₂. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **236**, 1054–1060 (2016).
8. Q Zheng, JH Lee, X Shen, X Chen, JK Kim. Graphene-based wearable piezoresistive physical sensors. **Materials Today**, **36**, 158–179 (2020).
9. H Huang, S Su, N Wu, H Wan, S Wan, H Bi. Graphene-Based Sensors for Human Health Monitoring. **Frontiers in Chemistry**, **7**:00339 (2019).
10. T Yang, X Zhao, Y He, H Zhu. Graphene based sensors. En: *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*. Eds. H Zhu, Z Xu, D Xie, Y Fang. Chapter 6. Elsevier Inc. (2018).
11. A Nag, A Mitra, SC Mukhopadhyay. Graphene and its sensor-based applications: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, **270**, 177–194 (2018).
12. EW Hill, A Vijayaraghavan, K Novoselov. Graphene Sensors. **IEEE Sensors Journal**, **11(12)**, 3161–3170 (2011).
13. S Ammu. Graphene based chemical sensors. **Science Letters**, **4**, 162 (2015).
14. SS Varghese, S Lonkar, KK Singh, S Swaminathan, A Abdala. Recent advances in graphene based gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **218**, 160–183 (2015).
15. MSA Bhuyan, MN Uddin, MM Islam, FA Bipasha, SS Hossain. Synthesis of graphene. **International Nano Letters**, **6**, 65–83 (2016).
16. C Soldano, A Mahmood, E Dujardin. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, **48(8)**, 2127–2150 (2010).
17. J Yang, S Luo, X Zhou, J Li, J Fu, W Yang, *et al.* Flexible, Tunable, and Ultrasensitive Capacitive Pressure Sensor with Microconformal Graphene Electrodes. **Applied Materials and Interfaces**, **11(16)**, 14997–15006 (2019).
18. KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, **306(5696)**, 666–669 (2004).
19. Y Zhu, S Murali, W Cai, X Li, JW Suk, JR Potts, *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, **22(35)**, 3906–3924 (2010).
20. T Mahmoudi, Y Wang, YB Hahn. Graphene and its derivatives for solar cells application. **Nano Energy**, **47**, 51–65 (2018).
21. M Ye, Z Zhang, Y Zhao, L Qu. Graphene Platforms for Smart Energy Generation and Storage. **Joule**, **2(2)**, 245–268 (2018).
22. J Liu, HJ Choi, LY Meng. A review of approaches for the design of high-performance metal/graphene electrocatalysts for fuel cell applications. **J. Industrial and Engineering Chemistry**, **64**, 1–15 (2018).
23. IV Tudose, E Koudoumas, C Pachiou, F Comanescu, V Dinca, L Rusen, *et al.* Graphene-based materials and their biomedical and environmental applications: Recent advances. En: *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*. Eds. V Dinca y MP Suchea. Chapter 9. Elsevier Inc. (2019).
24. AA Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nature Materials**, **10**, 569–581 (2011).
25. KI Bolotin, KJ Sikes, Z Jiang, M Klima, G Fudenberg, J Hone, *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, **146(9)**, 351–355 (2008).
26. C Lee, X Wei, JW Kysar, J Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, **321(5887)**, 385–388 (2008).
27. F Niu, LM Tao, YC Deng, QH Wang, WG Song. Phosphorus

- doped graphene nanosheets for room temperature NH₃ sensing. **New Journal of Chemistry**, **38(6)**, 2269-2272 (2014).
28. F Niu, JM Liu, LM Tao, W Wang, WG Song. Nitrogen and silica co-doped graphene nanosheets for NO₂ gas sensing. **J. Materials Chemistry A**, **1(20)**, 6130-6133 (2013).
29. H Terrones, R Lv, M Terrones, MS Dresselhaus. The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons. **Reports on Progress in Physics**, **75(6)**, 62501 (2012).
30. L Shao, G Chen, H Ye, Y Wu, Z Qiao, Y Zhu, *et al.* Sulfur dioxide adsorbed on graphene and heteroatom-doped graphene: a first-principles study. **The European Physical Journal B**, **86(2)**, 54 (2013).
31. X Wang, A Narita, K Mullen. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. **Nature Reviews Chemistry**, **2**, 0100 (2018).
32. Y Hernandez, V Nicolosi, M Lotya, FM Blighe, Z Sun, S De, *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, **3**, 563-568 (2008).
33. U Khan, A O'Neill, M Lotya, S De, JN Coleman. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. **Small**, **6(7)**, 864-871 (2010).
34. WS Hummers, RE Offeman, Preparation of Graphitic Oxide. **J. American Chemical Society**, **80(6)**, 1339 (1958).
35. A Kumar, CH Lee. Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. En: *Advances in graphene science*. Eds. M Aliofkhaezrai. Chapter 3. Ed. Rijeka: IntechOpen. (2013).
36. J Hermann, RA DiStasio, A Tkatchenko. First-Principles Models for van der Waals Interactions in Molecules and Materials: Concepts, Theory, and Applications. **Chemical Reviews**, **117(6)**, 4714-4758 (2017).
37. F Huttmann, AJ Martínez-Galera, V Caciuc, N Atodiresei, S Schumacher, S Standop, *et al.* Tuning the van der Waals Interaction of Graphene with Molecules via Doping. **Physical Review Letters**, **115**, 236101 (2015).
38. S Kim, J Park, DL Duong, S Cho, SW Kim, H Yang. Proximity Engineering of the van der Waals Interaction in Multilayered Graphene. **Applied Materials and Interfaces**, **11(45)**, 42528-42533 (2019).
39. F Schedin, AK Geim, SV Morozov, EW Hill, P Blake, MI Katsnelson, *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature Materials**, **6**, 652-655 (2007).
40. TO Wehling, KS Novoselov, SV Morozov, EE Vdovin, MI Katsnelson, AK Geim, *et al.* Molecular Doping of Graphene. **Nano Letters**, **8(1)**, 173-177 (2008).
41. O Leenaerts, B Partoens, FM Peeters. Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study. **Physical Review B**, **77(12)**, 125416 (2008).
42. S Prezioso, F Perrozzi, L Giancaterini, C Cantalini, E Treossi, V Palermo, *et al.* Graphene Oxide as a Practical Solution to High Sensitivity Gas Sensing. **J. Physical Chemistry C**, **117(20)**, 10683-10690 (2013).
43. L Ganhua, P Sungjin, Y Kehan, SR Rodney, EO Leonidas, R Daniel, *et al.* Toward Practical Gas Sensing with Highly Reduced Graphene Oxide: A New Signal Processing Method To Circumvent Run-to-Run and Device-to-Device Variations. **ACS Nano**, **5(2)**, 1154-1164 (2011).
44. JD Fowler, MJ Allen, VC Tung, Y Yang, RB Kaner, BH Weiller. Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene. **ACS Nano**, **3(2)**, 301-306 (2009).
45. F Yavari, E Castillo, H Gullapalli, PM Ajayan, N Koratkar. High sensitivity detection of NO₂ and NH₃ in air using chemical vapor deposition grown graphene. **Applied Physics Letters**, **100(20)**, 203120 (2012).
46. N Hu, Z Yang, Y Wang, L Zhang, Y Wang, X Huang, *et al.* Ultrafast and sensitive room temperature NH₃ gas sensors based on chemically reduced graphene oxide. **Nanotechnology**, **25(2)**, 025502 (2014).
47. V Dua, SP Surwade, S Ammu, SR Agnihotra, S Jain, KE Roberts, *et al.* All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide. **Angewandte Chemie International Edition**, **49(12)**, 2154-2157 (2010).
48. A Fattah, S Khatami. Selective H₂S Gas Sensing With a Graphene/n-Si Schottky Diode. **IEEE Sensors Journal**, **14(11)**, 4104-4108 (2014).
49. TV Cuong, VH Pham, JS Chung, EW Shin, DH Yoo, SH Hahn, *et al.* Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor. **Materials Letters**, **64(22)**, 2479-2482 (2010).
50. Z Wang, T Zhang, C Zhao, T Han, T Fei, S Liu, *et al.* Anchoring ultrafine Pd nanoparticles and SnO₂ nanoparticles on reduced graphene oxide for high-performance room temperature NO₂ sensing. **J. Colloid Interface Science**, **514**, 599-608 (2018).
51. Z Wang, T Zhang, T Han, T Fei, S Liu, G Lu. Oxygen vacancy engineering for enhanced sensing performances: A case of SnO₂ nanoparticles-reduced graphene oxide hybrids for ultrasensitive ppb-level room-temperature NO₂ sensing. **Sensors and Actuators B Chemistry** **266**, 812-822 (2018).
52. Y Seekaew, S Lokavee, D Phokharatkul, A Wisitsoraat, T Kerdcharoen, C Wongchoosuk. Low-cost and flexible printed graphene-PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection. **Organic Electronics**, **15(11)**, 2971-2981 (2014).
53. Z Wang, C Zhao, T Han, Y Zhang, S Liu, T Fei, *et al.* High-performance reduced graphene oxide-based room-temperature NO₂ sensors: A combined surface modification of SnO₂ nanoparticles and nitrogen doping approach. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **242**, 269-279 (2017).
54. H Zhang, Q Li, J Huang, Y Du, SC Ruan. Reduced Graphene Oxide/Au Nanocomposite for NO₂ Sensing at Low Operating Temperature. **Sensors**, **16(7)**, 1152 (2016).
55. N Hu, Z Yang, Y Wang, L Zhang, Y Wang, X Huang, *et al.* Ultrafast and sensitive room temperature NH₃ gas sensors based on chemically reduced graphene oxide. **Nanotechnology**, **25(2)**, 025502 (2013).
56. BH Chu, J Nicolosi, CF Lo, W Strupinski, SJ Pearton, F Ren. Effect of coated platinum thickness on hydrogen detection sensitivity of graphene-based sensors. **Electrochemical and Solid-State Letters**, **14(7)**, 43-45 (2011).

57. DT Phan, GS Chung. Characteristics of resistivity-type hydrogen sensing based on palladium-graphene nanocomposites. **International Journal of Hydrogen Energy**, **39(1)**, 620-629 (2014).
58. Y Ren, C Zhu, W Cai, H Li, H Ji, I Kholmanov, *et al.* Detection of sulfur dioxide gas with graphene field effect transistor. **Applied Physical Letters**, **100(16)**, 163114 (2012).
59. L Zhou, F Shen, X Tian, D Wang, T Zhang, W Chen. Stable Cu₂O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H₂S gas sensing with ultrahigh sensitivity. **Nanoscale**, **5(4)**, 1564-1569 (2013).
60. P Cataldi, L Ceseracciu, S Marras, A Athanassiou, IS Bayer. Electrical conductivity enhancement in thermoplastic polyurethane-graphene nanoplatelet composites by stretch-release cycles. **Applied Physical Letters**, **110(12)**, 121904 (2017).
61. C Yan, J Wang, W Kang, M Cui, X Wang, CY Foo, *et al.* Highly Stretchable Piezoresistive Graphene-Nanocellulose Nanopaper for Strain Sensors. **Advanced Materials**, **26(13)**, 2022-2027 (2014).
62. Z Luo, X Hu, X Tian, C Luo, H Xu, Q Li, *et al.* Structure-Property Relationships in Graphene based strain and pressure sensors for potential artificial intelligence applications. **Sensors**, **19(5)**, 1250 (2019).
63. HB Yao, J Ge, CF Wang, X Wang, W Hu, ZJ Zheng, *et al.* A Flexible and Highly Pressure- Sensitive Graphene-Polyurethane Sponge Based on Fractured Microstructure Design. **Advanced Materials**, **25(46)**, 6692-6698 (2013).
64. Y Liu, LQ Tao, DY Wang, TY Zhang, Y Yang, TL Ren. Flexible, highly sensitive pressure sensor with a wide range based on graphene-silk network structure. **Applied Physics Letters**, **110(12)**, 123508 (2017).
65. YA Samad, Y Li, A Schiffer, SM Alhassan, K Liao. Graphene Foam Developed with a Novel Two- Step Technique for Low and High Strains and Pressure- Sensing Applications. *Samll*, **11(20)**, 2380-2385 (2015).
66. H Tian, Y Shu, XF Wang, MA Mohammad, Z Bie, QY Xie, *et al.* A Graphene-Based Resistive Pressure Sensor with Record-High Sensitivity in a Wide Pressure Range. **Scientific Reports**, **5**, 8603 (2015).
67. CS Boland, U Khan, G Ryan, S Barwich, R Charifou, A Harvey, *et al.* Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites. **Science**, **354(6317)**, 1257-1260 (2016).
68. V Mirtrakos, L Macintyre, FC Denison, PJW Hands, MPY Desmulliez. Design, Manufacture and Testing of Capacitive Pressure Sensors for Low-Pressure Measurement Ranges. **Micro machines**, **8(2)**, 41 (2017).
69. S Wan, H Bi, Y Zhou, X Xie, S Su, K Yin, *et al.* Graphene oxide as high-performance dielectric materials for capacitive pressure sensors. **Carbon**, **114**, 209-216 (2017).
70. Z He, W Chen, B Liang, C Liu, L Yang, D Lu, *et al.* Capacitive Pressure Sensor with High Sensitivity and Fast Response to Dynamic Interaction Based on Graphene and Porous Nylon Networks. **Applied Materials and Interfaces**, **10(15)**, 12816-12823 (2018).
71. U Khan, TH Kim, H Ryu, W Seung, SW Kim. Graphene Tribotronics for Electronic Skin and Touch Screen Applications. **Advanced Materials**, **29(1)**, 1603544 (2017).
72. H Zhong, J Xia, F Wang, H Chen, H Wu, S Lin. Graphene- Piezoelectric Material Heterostructure for Harvesting Energy from Water Flow. **Advanced Functional Materials**, **27(5)**, 1604226 (2016).
73. N Yogeswaran, WT Navaraj, S Gupta, F Liu, V Vinciguerra, L Lorenzelli, *et al.* Piezoelectric graphene field effect transistor pressure sensors for tactile sensing. **Applied Physics Letters**, **113(1)**, 014102 (2018).
74. I Plesco, M Dragoman, J Strobel, L Ghimpu, F Schut, A Dinescu, *et al.* Flexible pressure sensor based on graphene aerogel microstructures functionalized with CdS nanocrystalline thin film. **Superlattices and Microstructures**, **117**, 418-422 (2018).
75. X Shi, S Liu, Y Sun, J Liang, Y Chen. Lowering Internal Friction of 0D-1D-2D Ternary Nanocomposite- Based Strain Sensor by Fullerene to Boost the Sensing Performance. **Advanced Functional Materials**, **28(22)**, 1800850 (2018).
76. Y Cheng, R Wang, J Sun, L Gao. A Stretchable and Highly Sensitive Graphene- Based Fiber for Sensing Tensile Strain, Bending, and Torsion. **Advanced Materials**, **27(45)**, 7365-7371 (2015).
77. LQ Tao, KN Zhang, H Tian, Y Liu, DY Wang, YQ Chen, *et al.* Graphene-Paper Pressure Sensor for Detecting Human Motions. **ACS Nano**, **11(9)**, 8790-8795 (2017).
78. S Gong, DTH Lai, B Su, KJ Si, Z Ma, LW Yap, *et al.* Highly Stretchy Black Gold E-Skin Nanopatches as Highly Sensitive Wearable Biomedical Sensors. **Advanced Electronic Materials**, **1(4)**, 1400063 (2015).
79. Z Lou, S Chen, L Wang, R Shi, L Li, K Jiang, *et al.* Ultrasensitive and ultraflexible e-skins with dual functionalities for wearable electronics. **Nano Energy**, **38**, 28-35 (2017).
80. Y Pang, K Zhang, Z Yang, S Jiang, Z Ju, Y Li, *et al.* Epidermis Microstructure Inspired Graphene Pressure Sensor with Random Distributed Spinosum for High Sensitivity and Large Linearity. **ACS Nano**, **12(3)**, 2346-2354 (2018).
81. BW An, S Heo, S Ji, F Bien, JU Park, *et al.* Transparent and flexible fingerprint sensor array with multiplexed detection of tactile pressure and skin temperature. **Nature Communications**, **9**, 2458 (2018).
82. T Yang, X Jiang, Y Zhong, X Zhao, S Lin, J Li, *et al.* A Wearable and Highly Sensitive Graphene Strain Sensor for Precise Home-Based Pulse Wave Monitoring. **ACS Sensors**, **2(7)**, 967-974 (2017).
83. Q Li, Z Ullah, W Li, Y Guo, J Xu, R Wang, *et al.* Wide- Range Strain Sensors Based on Highly Transparent and Supremely Stretchable Graphene/Ag-Nanowires Hybrid Structures. **Small**, **12(36)**, 5058-5065 (2016).
84. T Yang, W Wang, H Zhang, X Li, J Shi, Y He, *et al.* Tactile Sensing System Based on Arrays of Graphene Woven Microfabrics: Electromechanical Behavior and Electronic Skin Application. **ACS Nano**, **9(11)**, 10867-10875 (2015).
85. Y Long, X Zhao, X Jiang, L Zhang, H Zhang, Y Liu, *et al.* A

porous graphene/polydimethylsiloxane composite by chemical foaming for simultaneous tensile and compressive strain sensing. **FlatChem**, **10**, 1-7 (2018).

86. Z Chen, Z Wang, X Li, Y Lin, N Luo, M Long, *et al.* Flexible Piezoelectric-Induced Pressure Sensors for Static Measurements Based on Nanowires/Graphene Heterostructures. **ACS Nano**, **11(5)**, 4507-4513 (2017).
87. Z Lou, S Chen, L Wang, K Jiang, G Shen. An ultra-sensitive and rapid response speed graphene pressure sensors for electronic skin and health monitoring. *Nano Energy*, **23**, 7-14 (2016).
88. M Jian, K Xia, Q Wang, Z Yin, H Wang, C Wang, *et al.* Flexible and Highly Sensitive Pressure Sensors Based on Bionic Hierarchical Structures. **Advanced Functional Materials**, **27(9)**, 1606066 (2017).
89. S Chun, A Hong, Y Choi, C Ha, W Park. A tactile sensor using a conductive graphene-sponge composite. **Nanoscale**, **8(17)**, 9185-9192 (2016).