

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 618**

51 Int. Cl.:

C01B 31/04 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C25B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2011 E 11776594 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2616392**

54 Título: **Proceso electroquímico para la síntesis de grafeno**

30 Prioridad:

14.09.2010 IN DE21762010

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.08.2015

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH AN INDIAN REGISTERED BODY
INCORPORATED UNDER THE REGISTRATION
OF SOCIETIES ACT (AC (100.0%))
2 Rafi Marg
New Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es:

**SHINDE, DHANRAJ, BHAGWANRAO y
PILLAI, VIJAYMOHANAN, KUNJIKRISHNAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 542 618 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso electroquímico para la síntesis de grafeno

5 Campo de la invención

La presente invención proporciona una vía electroquímica para la síntesis de grafeno.

10 La presente invención además se refiere a una vía electroquímica en dos etapas para sintetizar grafeno a partir de nanotubos de carbono (NTC), y otras nanoestructuras huecas de carbono que dan lugar a altos rendimientos.

Antecedentes y técnica anterior de la invención

15 El grafeno es una monocapa plana de átomos carbono densamente empaquetada en una red bidimensional (2D) en forma de panal, y es el componente básico para materiales de grafito de todas las demás dimensionalidades con aplicación en campos muy interesantes que incluyen circuitos integrados, transistores, ultra-capacitadores, baterías de ion de Li y bio-dispositivos. El grafeno presenta muchas propiedades interesantes, como el efecto Hall cuántico a temperatura ambiente, transporte balístico a gran distancia con una movilidad electrónica aproximadamente 10 veces superior a la del silicio, disponibilidad de portadores de carga que se comportan como cuasi-partículas relativistas sin masa de tipo fermiones de Dirac, confinamiento cuántico que produce una banda de separación finita y efectos de bloqueo de Coulomb, que podrían ser útiles para fabricar muchos dispositivos electrónicos novedosos en un futuro próximo. No obstante, para materializar completamente las propiedades y aplicaciones anteriores, son cruciales métodos de crecimiento de capas de grafeno de alta calidad consistentes, fiables y baratos con unos buenos rendimientos, puesto que la existencia de defectos residuales tendrá un enorme impacto en sus propiedades electrónicas, a pesar de su "insensibilidad a la dispersión por impurezas" esperada.

20

25

Las técnicas presentadas para la síntesis de grafeno tales como escisión mecánica, sublimación de carburo de silicio, síntesis solvotérmica, deposición de vapor químico, y corrosión con plasma adolecen de limitaciones tales como a) la baja calidad y mal rendimiento (<2 %) de cintas de grafeno, b) la formación de nanocintas con exceso de oxidadas y defectuosas, c) el comportamiento que depende del sustrato y por último, d) la dificultad para controlar tanto el espesor de la capa como la lisura del borde de forma precisa.

30

Uno de los enfoques con mayor éxito hasta la fecha para convertir los NTCPM (nanotubos de carbono de pared múltiple) en grafeno es la reciente descompresión longitudinal de los NTCPM, facilitando la preparación a gran escala de cintas de grafeno.

35

Se puede hacer referencia a Journal de Kosynkin y col., en Nature, Volumen 458, abril 2009, titulado "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons" en el que se describe una solución a base de un proceso oxidativo para la producción de nanocintas de grafeno mediante el corte longitudinal y la desintegración de las paredes laterales de los NTCPM.

40

Se puede hacer referencia a Journal de Jiao y col., en el Volumen 458, abril 2009, titulado "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes" en el que se describe el proceso de fabricación de grafeno mediante descompresión de nanotubos de carbono de pared múltiple mediante corrosión con plasma de nanotubos parcialmente embebidos en una película polimérica. No obstante, estos métodos presentan varios problemas relacionados principalmente con la selección de agentes oxidantes fuertes. La selección de la vía de oxidación química presenta inconvenientes tales como el exceso de oxidación de los bordes que genera sitios defectuosos que perjudican las propiedades electrónicas del grafeno. Además, el uso de agentes reductores fuertes puede plantear dificultades a la hora de controlar el espesor de capa de cintas de grafeno. Más importante sería el problema de separación y eliminación de estos reactivos en lo que respecta al medio ambiente y al tratamiento de efluentes peligrosos.

45

50

Se puede hacer referencia a la patente de Japón 2009/196840, en la que el inventor desvela un proceso de corte para NTC, que comprende: un proceso de corte mediante oxidación electroquímica de un nanotubo de carbono contenido en un electrodo de carbono mediante el suministro de tensión a un electrodo de nanotubos de carbono que está sumergido en una solución de electrólisis, y el corte del nanotubo de carbono. Además, el proceso da lugar a la escisión electroquímica oxidativa de nanotubos de carbono, oxidación que de forma óptima se realiza a una fuerza electromotriz positiva durante 10 horas. El documento también indica que si la fuerza electromotriz se encuentra por encima de 4 V, se observa una estructura de grafeno de tipo arracimada.

55

60

Se puede hacer referencia a un artículo titulado "Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications" de Yuyan Shao y col., publicado en el Journal of Materials Chemistry, Vol. 20, pg. 743-748, 2010 que se refiere a la reducción electroquímica de óxido de grafeno para formar grafeno. Por consiguiente, el contenido de oxígeno se reduce significativamente y la cantidad de carbono sp^2 se restaura después de la reducción electroquímica.

65

Se puede hacer referencia a un artículo titulado "A green approach to the synthesis of graphene nanosheets" de Guoht y col., publicado en ACS Nano. 22 de septiembre de 2009; 3(9):2653-9, que se refiere a la reducción de óxido de grafeno exfoliado para producir grafeno, mediante la aplicación de un potencial de reducción de -1,5 V. Así, se caracterizan las nanoláminas de grafeno obtenidas.

5 Se puede hacer referencia a la patente de Japón 2009/196840, en la que el inventor describe la oxidación electroquímica de NTC para obtener grafeno oxidado, que también enseña que si la fuerza electromotriz se encuentra por encima de 4 V, se observa una estructura de grafeno de tipo arracimada. Pero Guoht y col., describen la reducción electroquímica de óxido de grafeno a grafeno a -1,5 V. Además, Guoht y col., y Yuyan Shao y col., parten de grafito y el resultado de sus procesos es grafeno poco estratificado con un espesor de capa incontrolado.

10 Así, se observa que los documentos de la técnica anterior combinan procesos tales como la oxidación y la reducción química o la oxidación química con reducción electroquímica para producir grafeno, pero con malos rendimientos y características pobres. Además, en muchos de estos casos el compuesto de partida es grafito en su forma exfoliada u original.

15 Sorprende señalar que no hay técnica anterior que enseñe un proceso para la síntesis de grafeno con altos rendimientos o que dé lugar a grafeno en diversas formas físicas con un espesor de capa uniforme partiendo de nanotubos de carbono de pared simple, doble pared o pared múltiple.

20 Por tanto, es una necesidad no resuelta en la materia el control preciso de la calidad de las capas de grafeno junto con la preparación con buenos rendimientos.

Objetivo de la invención

25 Los objetivos principales de la presente invención son sintetizar nanocintas de grafeno de alta calidad mediante un proceso electroquímico en dos etapas en el que la primera etapa supone la descompresión oxidativa de nanotubos de carbono para descomponer su estructura cilíndrica.

30 Otro objetivo es transformar nanotubos de carbono cilíndricos en nanocintas de grafeno controlando la función química usando reducción química o electroquímica en la segunda etapa.

35 Otro objetivo adicional es transformar diferentes tipos de nanotubos de carbono tales como nanotubos de pared simple, doble pared o pared múltiple en nanocintas de grafeno.

Sumario de la invención

40 Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso electroquímico para la síntesis de grafeno que comprende las etapas de:

- i. dispersión de nanotubos de carbono (NTC) en etanol mediante sonicación seguido por deposición sobre un sustrato conductor mediante revestimiento por inmersión, revestimiento por centrifugación o revestimiento por cepillado;
- 45 ii. la oxidación selectiva de los NTC que se obtienen en la etapa (i) en solución conductora mediante la aplicación de un potencial positivo durante un periodo en el intervalo de 4 a 12 horas para obtener óxido de NTC;
- iii. la reducción completa del óxido de NTC que se obtiene en la etapa (ii) mediante la aplicación de un potencial negativo durante un periodo en el intervalo de 4 a 12 horas para obtener grafeno con un rendimiento del 6 al 7 %.

50 El proceso electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los NTC usados están seleccionados del grupo constituido por nanotubos de pared simple, doble pared o pared múltiple.

En una realización de la presente invención, el sustrato conductor usado está seleccionado del grupo constituido por C vítreo, Pt o Au.

55 En otra realización de la presente invención, la solución conductora usada es polar o no polar. En otra realización más de la presente invención, la solución conductora usada está seleccionada del grupo constituido por ácido sulfúrico 0,5 M, KOH o acetonitrilo con perclorato de Li.

60 En otra realización más de la presente invención, la solución conductora usada está seleccionada entre líquidos iónicos, electrolitos poliméricos o electrolitos poliméricos con sales inorgánicas seleccionadas entre LiAsF₆, LiPF₆ o LiBF₄.

65 En otra realización más de la presente invención, el grafeno se encuentra en forma de cintas, capas, volutas, flores y erizos con menos defectos y un espesor de capa más uniforme.

En otra realización más de la presente invención, los potenciales positivos y negativos se encuentran en el intervalo de 0,5 a 0,8 V y de -0,5 a -0,7 V, respectivamente.

Breve descripción de las figuras

5 La Figura 1 representa el espectro de Raman de NTCPM (a) óxido de NTCPM (b) y grafeno (c). La banda G normalmente se asigna al fonón E_{2g} de átomos de C sp^2 mientras que la intensidad de la banda D corresponde al grado de defectos en el NTC. Al mismo tiempo, la intensidad de la banda D a 1329 cm^{-1} de NTCPM exfoliado se incrementa sustancialmente, lo que indica la reducción en tamaño de los dominios sp^2 dentro del plano, posiblemente debido a la oxidación masiva. Como se observa en el NTCPM original, la intensidad de la banda D es muy baja, lo que sugiere la alta calidad de los materiales de partida. Después de la oxidación electroquímica, la intensidad de la banda D aumenta considerablemente mientras que la intensidad de la banda G se reduce claramente, revelando que la oxidación se ha completado. Al aplicar un potencial catódico controlado, las cintas de grafeno rotas y oxidadas se convierten en grafeno. La relación de intensidad de las bandas D/G para NTCPM descomprimido electroquímicamente se comprueba que es de 0,1, que es muy baja, lo que sugiere que los bordes en el grafeno son muy afilados y sin defectos. Además, la intensidad del pico 2D se comprueba que es del 60 % con respecto a la del pico G, lo que confirma la formación de bicapas para grafeno poco estratificado.

10 La Figura 2 representa el patrón de XRD de NTCPM, óxido de NTCPM y grafeno. La Figura 2 muestra el análisis de rayos X realizado para investigar la estructura de NTCPM oxidado. La posición del pico de grafito (002) indica el grado de oxidación. El NTCPM original que tiene un valor 2θ a $26,2^\circ$ corresponde a una separación d de $3,31\text{ \AA}$ mientras que el NTCPM parcialmente oxidado presenta picos pequeños a $14,83\text{ \AA}$ y $16,7\text{ \AA}$, que corresponden respectivamente al desplazamiento del plano (002) hasta $22,9^\circ$ manteniendo el potencial anódico a $0,77\text{ V}$ durante 4 horas. El pico predominante a $10,08^\circ$ que corresponde a una separación d de $8,4\text{ \AA}$, con la contribución mínima a la señal por el NTCPM ($2\theta = 26,2^\circ$) sugiere una separación d considerablemente mayor ($3,31\text{ \AA}$) quizás debido a agua y especies de SO_4^- intercaladas entre las capas. Este NTCPM exfoliado se reduce electroquímicamente en la segunda etapa en la que el pico de difracción a $26,6^\circ$ es muy similar al del óxido de NTCPM reducido químicamente.

15 La Figura 3 representa el espectro IR para la oxidación de NTCPM. Los datos IR respaldan la oxidación puesto que 1699 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C=O y 3432 cm^{-1} confirma la presencia del grupo -OH. El espectro del óxido de NTCPM ilustra el O-H (carboxilo) a 1395 cm^{-1} , el O-H (acoplamiento amplio (O_H)) a 3432 cm^{-1} originado a partir de ácido carboxílico, mientras que la banda a 3440 cm^{-1} aproximadamente podría deberse al modo de estiramiento de O-H del agua intercalada), las bandas de estiramiento de C-O (epoxi o alcoxi) a 1176 cm^{-1} permanecen. A medida que el GO exfoliado se reduce electroquímicamente, las bandas de adsorción de las funciones oxígeno desaparecen (los grupos carboxilo se reducen considerablemente, algo que también se da en el NTCPM original) y solo permanece el pico a 1551 cm^{-1} , que es similar al del NTCPM original, lo que demuestra que se puede conseguir grafeno de alta pureza mediante el uso del enfoque electroquímico.

20 La Figura 4 representa imágenes de HRTEM de NTCPM después del tratamiento electroquímico a) la transformación completa de NTCPM en láminas de grafeno de dos a cuatro capas. b) Junto con cintas de grafeno poco estratificado, la muestra también contiene algunos tubos de NTCPM rotos. La imagen de HR-TEM muestra claramente una transformación completa de NTCPM de 50-70 nm de diámetro en unas cintas de grafeno poco estratificado que tienen unas dimensiones próximas a 90 nm de ancho y unos pocos micrómetros de longitud. Además, la Figura 5b) muestra algunos NTCPM rotos junto con cintas de grafeno que pueden deberse a la oxidación incompleta de NTCPM o algunos NTCPM que podrían haberse unido a la superficie inactiva del electrodo vítreo de carbono. El mecanismo para el corte de NTCPM en una dirección particular supone la apertura oxidativa en la dirección preferente controlada por el campo eléctrico.

25 La Figura 5 representa las imágenes de TEM y AFM típicas de NTCPS b) después de la oxidación electroquímica muestran la diferencia de altura y tubos parcialmente descomprimidos (nanocintas similares a tornillos).

30 Figura 6: a) Voltamogramas cíclicos (oxidación) de NTCPS en la ventana de potencial de -0,2 a 0,7 V frente al electrodo de cuasi-referencia en KOH 0,5 M utilizando un electrodo vítreo de carbono a una velocidad de barrido de 100 mV/s ; b) voltamogramas cíclicos (reducción) de NTCPS en la ventana de potencial de 0,02 a -0,7 V frente al electrodo de cuasi-referencia en KOH 0,5 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s ; c) voltamogramas cíclicos de NTCPS en la ventana de potencial de -0,7 V a 0,7 V que muestra la mejora de la capacitancia después de la oxidación electroquímica selectiva a un potencial de 0,7 V durante 8 h.

35 La Figura 7 representa los espectros fotoelectrónicos de rayos X de C que es el nivel central de A) NTCPS B) óxido de NTCPS y C) grafeno; los círculos representan los datos experimentales, las líneas gruesas representan los datos de ajuste para la señal global y las líneas discontinuas son los picos individuales simplificados para diferentes entornos de carbono.

40 La Figura 8 muestra la imagen de TEM típica de grafeno tipo tornillo procedente de NTCPM después de la oxidación y reducción electroquímica en KOH 0,5 M.

Descripción detallada de la invención

45 De acuerdo con el objetivo de síntesis de grafeno mediante una vía electroquímica, el proceso de la invención comprende un proceso como se define en la reivindicación 1 independiente. Otras características preferibles se

definen en las reivindicaciones adjuntas dependientes.

Los NTC de la invención son de pared simple, doble pared o pared múltiple.

- 5 La superficie conductora comprende un sustrato tal como C vítreo, metales tales como Pt, Au o vidrio recubierto con óxido de indio y estaño sobre el que se depositan NTC mediante métodos conocidos.

10 La solución conductora es acuosa o no acuosa, seleccionada entre, pero no limitada a, ácido sulfúrico, KOH, acetonitrilo con perclorato de Li. También pueden ser líquidos iónicos o electrolitos poliméricos con o sin sales inorgánicas tales como LiAsF₆, LiPF₆, LiBF₄.

15 Opcionalmente, para preparar una concentración del electrólito en el intervalo de 0,01 a 10 M se usan sales con iones conductores. El proceso de la invención produce grafeno al 6-7 %. El grafeno producido se encuentra en forma de cintas, capas, volutas, flores y similares en una forma muy pura como pone en evidencia el espectro IR de la Figura 3.

Los potenciales de oxidación y reducción se modifican y el rendimiento depende del potencial. El tiempo para la aplicación de potenciales también se modifica produciendo grafeno con rendimientos diferentes.

- 20 El grafeno producido de esta manera mediante el proceso de la invención se obtiene sin defectos, como pone en evidencia la Figura 1. La Figura 5 muestra grafeno sin defectos puesto que la anchura del grafeno en esta imagen se corresponde sin duda con la altura antes del corte electroquímico.

25 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan únicamente de forma ilustrativa y por tanto no se deben interpretar como una limitación del ámbito de la presente invención.

30 Ejemplo 1:

Se añadieron 10 mg de NTCPS (99 % puro, Aldrich Company) a 20 ml de etanol y 5 µl de Nafion al 0,1 % (como aglutinante). Esta solución se sometió a sonicación durante 15 minutos para conseguir su dispersión completa. Posteriormente se depositó sobre un sustrato conductor, un electrodo vítreo de carbono (EVC). Antes de su deposición, el electrodo vítreo de carbono se pulió con polvo de alúmina, se aclaró en abundancia con acetona, y por último se secó. El procedimiento de deposición supone la extensión de una porción de 5 µl sobre este EVC pretratado y desnudo usando la punta de una micropipeta. Este EVC se dejó secar en atmósfera inerte durante 1 hora para formar una capa delgada y uniforme de NTC. La oxidación electroquímica de NTC se realizó en un sistema de tres electrodos (Pt como contraelectrodo, mercurio/sulfato mercurioso saturado como electrodo de referencia) con la ayuda de una fuente de alimentación de corriente continua a un potencial positivo fijo de 0,5 V para diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas en H₂SO₄ 0,5 M. El grado de oxidación se confirmó mediante diversas técnicas de caracterización tales como XRD, XPS, espectroscopía de Raman. En la segunda etapa de los experimentos, el óxido de NTC se redujo durante diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas a potenciales negativos fijos de -0,5 V, para así obtener capas de cintas de grafeno como se muestran en la tabla del presente documento.

45 Ejemplo 2:

Se añadieron 10 mg de NTCPM (99 % puro, Aldrich Company) a 20 ml de etanol y 5 µl de Nafion al 0,1 % (como aglutinante). Esta solución se sometió a sonicación durante 15 minutos para conseguir su dispersión completa. Posteriormente una parte de esta se depositó sobre un sustrato conductor, un electrodo vítreo de carbono (EVC). Antes de su deposición, el electrodo vítreo de carbono se pulió con polvo de alúmina, se aclaró en abundancia con acetona, y por último se secó. El procedimiento de deposición supone la extensión de una porción de 5 µl sobre este EVC pretratado y desnudo usando la punta de una micropipeta. Este EVC se dejó secar en atmósfera inerte durante 1 hora para formar una capa delgada y uniforme de NTC. La oxidación electroquímica de NTC se realizó en un sistema de tres electrodos (Pt como contraelectrodo, mercurio/sulfato mercurioso saturado como electrodo de referencia) con la ayuda de una fuente de alimentación de corriente continua a un potencial positivo fijo de 0,6 V para diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas en H₂SO₄ 0,5 M. El grado de oxidación se confirmó mediante diversas técnicas de caracterización tales como XRD, XPS, espectroscopía de Raman. En la segunda etapa de los experimentos, el óxido de NTC se redujo durante diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas a potenciales negativos fijos de -0,5 V, -0,6 V, y -0,7 V, para así obtener capas de cintas de grafeno como se muestran en la tabla del presente documento.

60 Ejemplo 3:

- 65 Se añadieron 10 mg de NTCDP (99 % puro, Aldrich Company) a 20 ml de etanol y 5 µl de Nafion al 0,1 % (como aglutinante). Esta solución se sometió a sonicación durante 15 minutos para conseguir su dispersión completa.

Posteriormente se depositó sobre un sustrato conductor, un electrodo vítreo de carbono (EVC). Antes de su deposición, el electrodo vítreo de carbono se pulió con polvo de alúmina, se aclaró en abundancia con acetona, y por último se secó. El procedimiento de deposición supone la extensión de una porción de 5 µl sobre este EVC pretratado y desnudo usando la punta de una micropipeta. Este EVC se dejó secar en atmósfera inerte durante 1 hora para formar una capa delgada y uniforme de NTC. La oxidación electroquímica de NTC se realizó en un sistema de tres electrodos (Pt como contraelectrodo, mercurio/sulfato mercurioso saturado como electrodo de referencia) con la ayuda de una fuente de alimentación de corriente continua a un potencial positivo fijo de 0,8 V para diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas en H₂SO₄ 0,5 M. El grado de oxidación se confirmó mediante diversas técnicas de caracterización tales como XRD, XPS, espectroscopía de Raman. En la segunda etapa de los experimentos, el óxido de NTC se redujo durante diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas a potenciales negativos fijos de -0,5 V, -0,6 V, y -0,7 V, para así obtener capas de cintas de grafeno como se muestran en la tabla del presente documento.

Tabla 1: describe el proceso con respecto a los diferentes potenciales y el tiempo usado y los rendimientos obtenidos.

Tabla 1

Tiempo/horas (cada uno)	Potencial de oxidación (V)	Potencial de reducción (V)	Rendimiento de grafeno *
4	0,6	-0,5	3,1 %
4	0,7	-0,6	3,5 %
4	0,8	-0,7	4,2 %
8	0,6	-0,5	4,1 %
8	0,7	-0,6	4,3 %
8	0,8	-0,7	4,5 %
12	0,6	-0,5	4,4 %
12	0,7	-0,6	4,6 %
12	0,8	-0,7	4,6 %

* Estos rendimientos se calculan basándose en el estudio de Raman

Ejemplo 4

Se añadieron 10 mg de NTCPS (99 % puro, Aldrich Company) a 20 ml de etanol y 5 µl de Nafion al 0,1 % (como aglutinante). Esta solución se sometió a sonicación durante 15 minutos para conseguir su dispersión completa. Posteriormente se depositó sobre un sustrato conductor, un electrodo vítreo de carbono (EVC). Antes de su deposición, el electrodo vítreo de carbono se pulió con polvo de alúmina, se aclaró en abundancia con acetona, y por último se secó. El procedimiento de deposición supone la extensión de una porción de 5 µl sobre este EVC pretratado y desnudo usando la punta de una micropipeta. Este EVC se dejó secar en atmósfera inerte durante 1 hora para formar una capa delgada y uniforme de NTCPS. La oxidación electroquímica de NTC se realizó en un sistema de tres electrodos (Pt como contraelectrodo, hilo de Pt como electrodo de referencia) con la ayuda de una fuente de alimentación de corriente continua a un potencial positivo fijo de 0,5 V para diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas en KOH 0,5 M. El grado de oxidación se confirmó mediante diversas técnicas de caracterización tales como XRD, XPS, espectroscopía de Raman. En la segunda etapa de los experimentos, el óxido de NTC se redujo durante diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas a potenciales negativos fijos de -0,5 V, para así obtener capas de nanocintas de grafeno de tipo tornillo como se muestran en la tabla del presente documento.

Ejemplo 5

Se añadieron 10 mg de NTCPM (99 % puro, Aldrich Company) a 20 ml de etanol y 5 µl de Nafion al 0,1 % (como aglutinante). Esta solución se sometió a sonicación durante 15 minutos para conseguir su dispersión completa. Posteriormente se depositó sobre un sustrato conductor, un electrodo vítreo de carbono (EVC). Antes de su deposición, el electrodo vítreo de carbono se pulió con polvo de alúmina, se aclaró en abundancia con acetona, y por último se secó. El procedimiento de deposición supone la extensión de una porción de 5 µl sobre este EVC pretratado y desnudo usando la punta de una micropipeta. Este EVC se dejó secar en atmósfera inerte durante 1 hora para formar una capa delgada y uniforme de NTC. La oxidación electroquímica de NTC se realizó en un sistema de tres electrodos (Pt como contraelectrodo, hilo de Pt como electrodo de referencia) con la ayuda de una fuente de alimentación de corriente continua a un potencial positivo fijo de 0,8 V para diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas en H₂SO₄ 0,5 M. El grado de oxidación se confirmó mediante diversas técnicas de caracterización tales como XRD, XPS, espectroscopía de Raman. En la segunda etapa de los experimentos, el óxido de NTC se redujo durante diferentes periodos tales como 4, 8, 12 horas a potenciales negativos fijos de -0,5 V, -0,6 V, y -0,7 V, para así obtener capas de cintas de grafeno como se muestran en la tabla del presente documento.

Los NTCPS y los NTCPM en medio ácido (H_2SO_4 0,5 M) usando un sustrato conductor (electrodo vítreo de carbono, Pt y Au) proporcionan nanocintas de grafeno, mientras que los NTCPS y los NTCPM en medio básico (KOH 0,5 M) usando sustratos conductores diferentes (carbono vítreo, Pt y Au) proporcionan grafeno con una morfología de tipo tornillo.

5

Ventajas de la invención

10

1) En nuestro método la calidad de las nanocintas de grafeno (conductividad y medición de la movilidad) es significativamente mejor en comparación con otros enfoques de síntesis debido a que en los métodos electroquímicos no se dan algunas de las limitaciones de los otros métodos tales como el exceso de oxidación y defectos en los borde.

15

2) La oxidación electroquímica puede asegurar un control preciso del grado y el sitio de oxidación, y ventajas de ajuste en la orientación y los planos a lo largo de la longitud de forma que este método ofrece nanocintas de grafeno con menos defectos en comparación con otros métodos químicos.

3) Del mismo modo, en nuestro método se pueden controlar de una manera predecible tanto la lisura de los bordes como el espesor de la capa.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso electroquímico para la síntesis de grafeno que comprende las etapas de:
 - 5 i. dispersión de nanotubos de carbono (NTC) en etanol mediante sonicación, seguido de deposición sobre un sustrato conductor mediante revestimiento por inmersión, revestimiento por centrifugación o revestimiento por cepillado;
 - 10 ii. oxidación selectiva de los NTC tal como se han obtenido en la etapa (i) en solución conductora mediante la aplicación de un potencial positivo durante un periodo en el intervalo de 4 a 12 horas para obtener óxido de NTC;
 - 10 iii. reducción completa del óxido de NTC tal como se ha obtenido en la etapa (ii) mediante la aplicación de un potencial negativo durante un periodo en el intervalo de 4 a 12 horas.
2. El proceso electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los NTC usados están seleccionados del grupo constituido por nanotubos de pared simple, doble pared o pared múltiple.
- 15 3. El proceso electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato conductor usado está seleccionado del grupo constituido por C vítreo, Pt o Au.
4. El proceso electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución conductora usada es polar o no polar.
- 20 5. El proceso electroquímico de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la solución conductora usada está seleccionada del grupo constituido por ácido sulfúrico 0,5 M, KOH o acetonitrilo con perclorato de Li.
- 25 6. El proceso electroquímico de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la solución conductora usada está seleccionada entre líquidos iónicos, electrolitos poliméricos o electrolitos poliméricos con sales inorgánicas seleccionadas entre LiAsF₆, LiPF₆ o LiBF₄.
- 30 7. El proceso electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grafeno se encuentra en forma de cintas, capas, volutas, flores y erizos con menos defectos y un espesor de capa más uniforme.
8. El proceso electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en las etapas (ii) y (iii) los potenciales positivos y negativos se encuentran en el intervalo de 0,5 a 0,8 V y de -0,5 a -0,7 V, respectivamente.

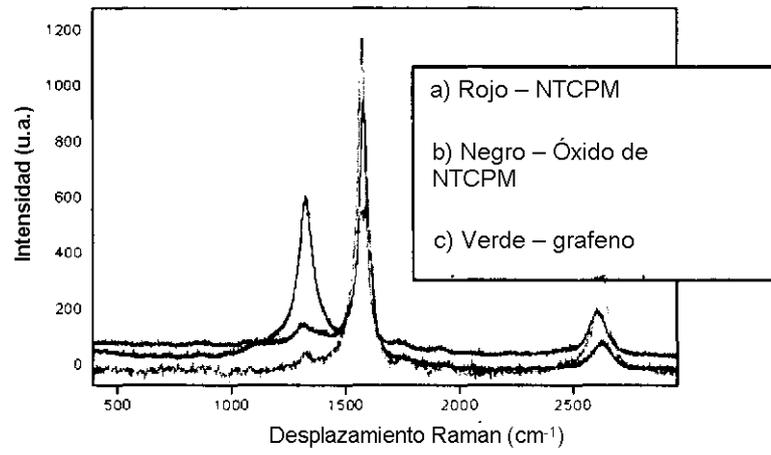


Figura 1

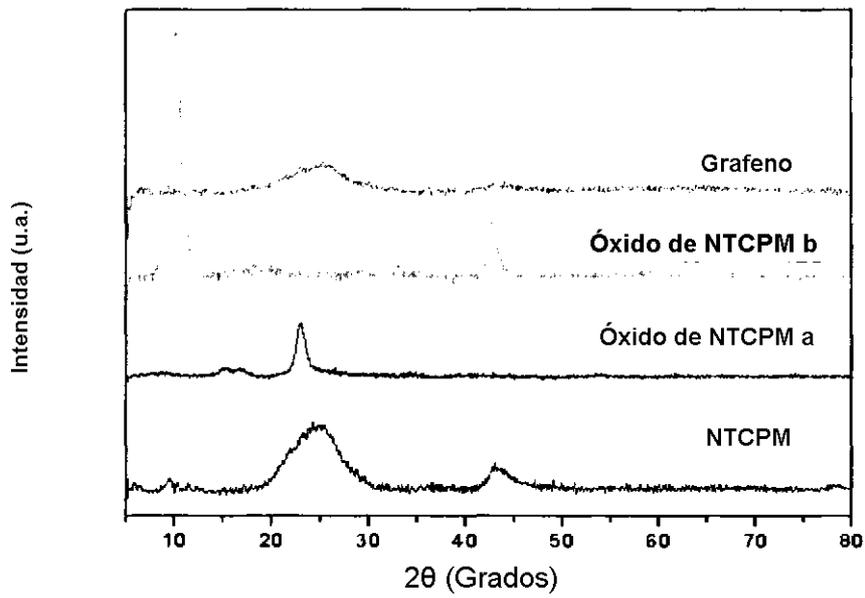


Figura 2

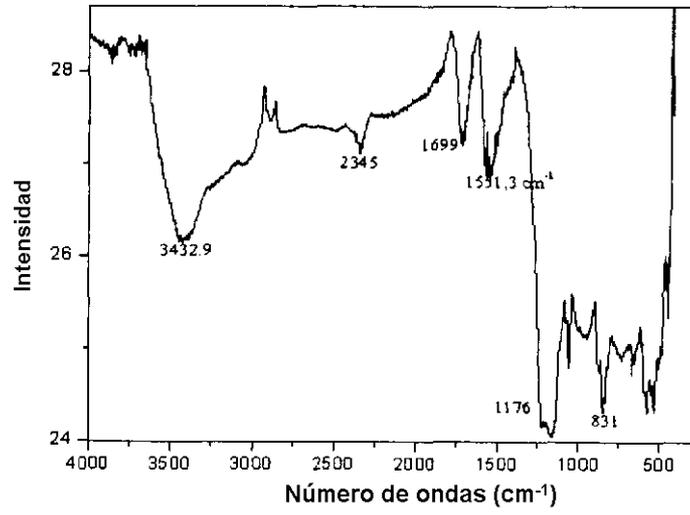


Figura 3

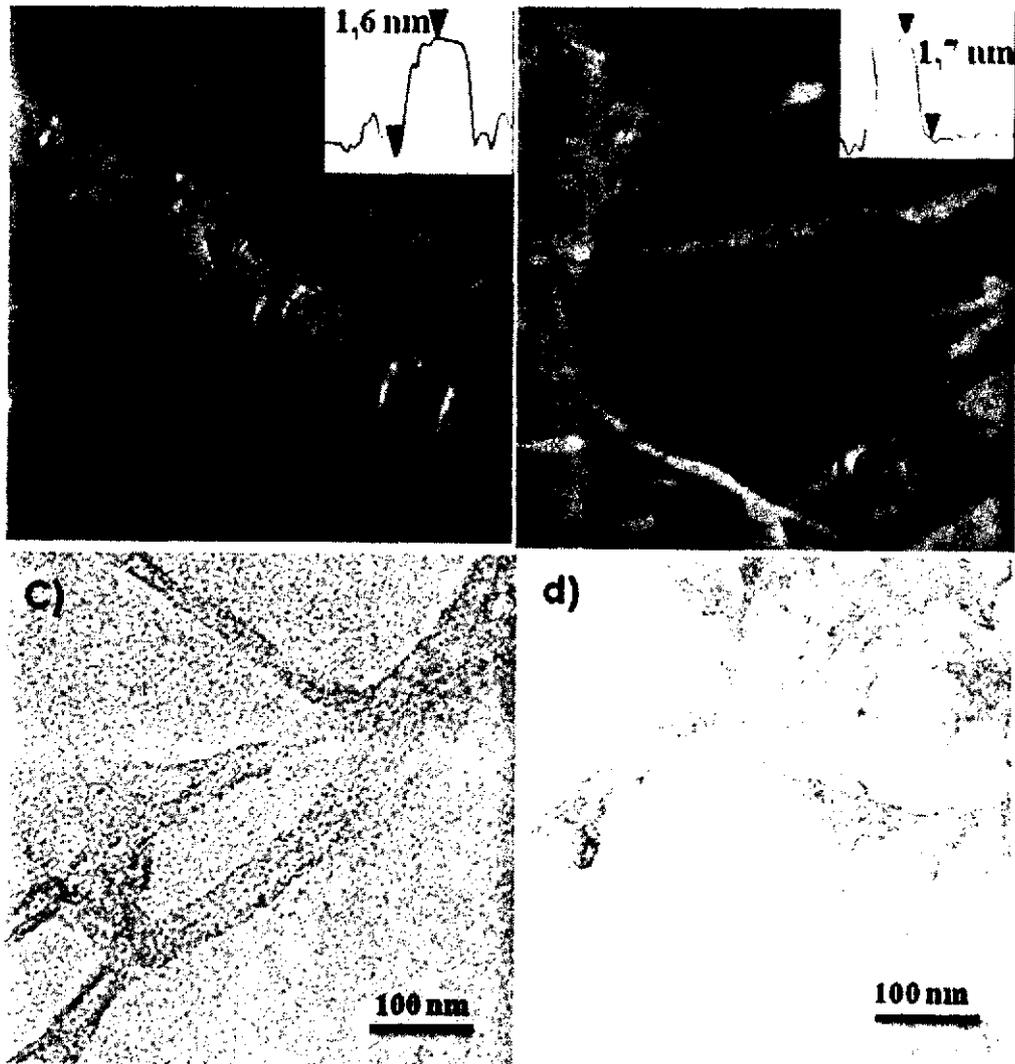


Figura 4

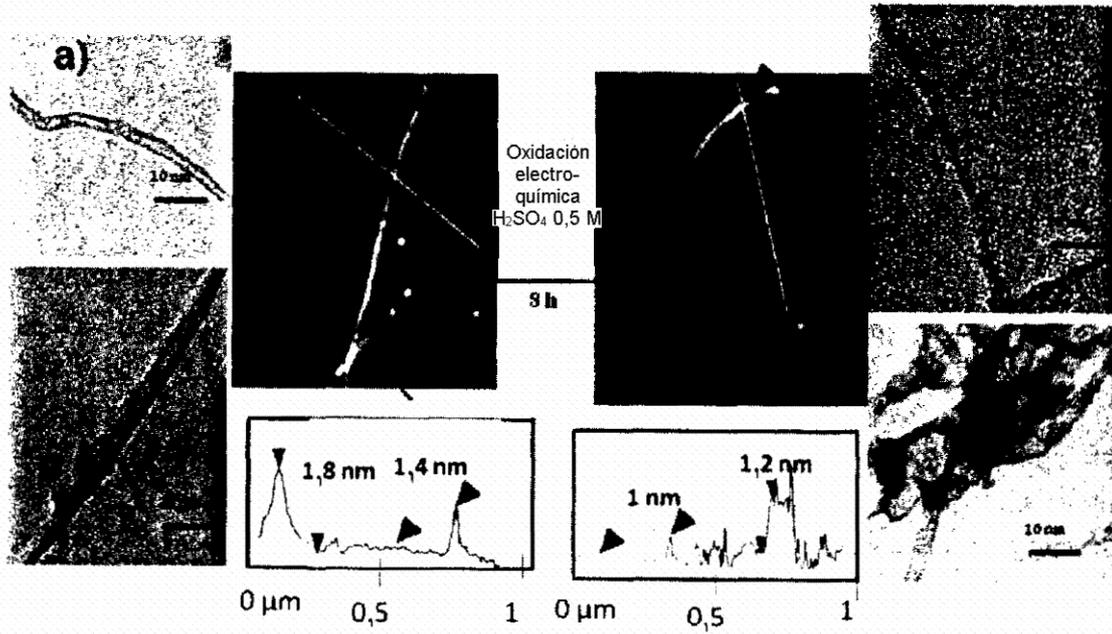


Figura 5

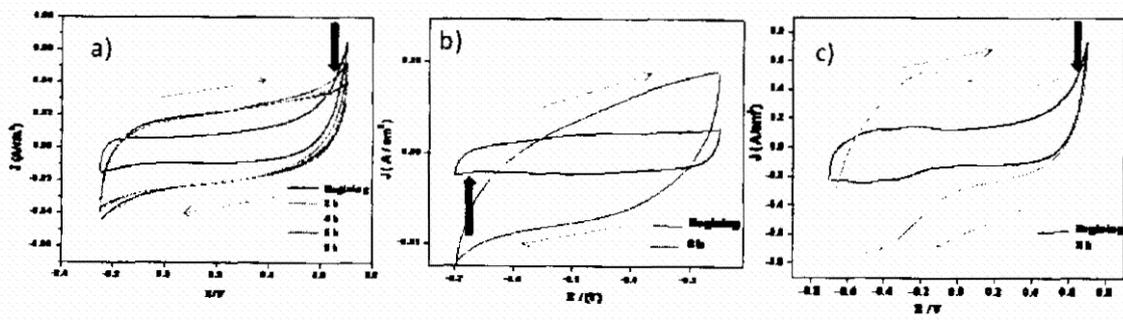


Figura 6

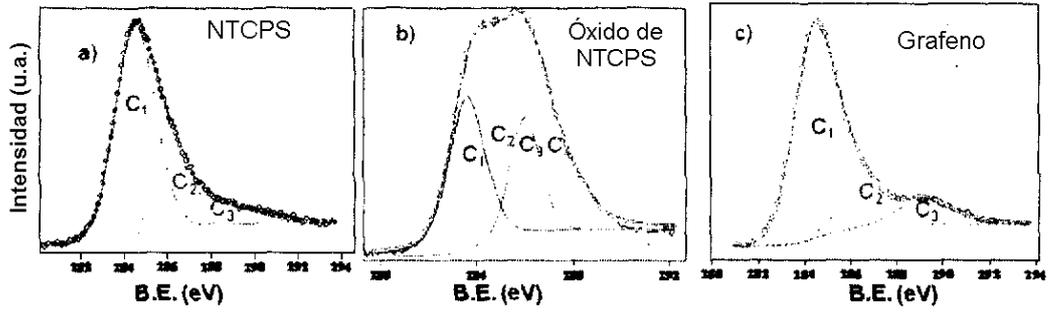


Figura 7

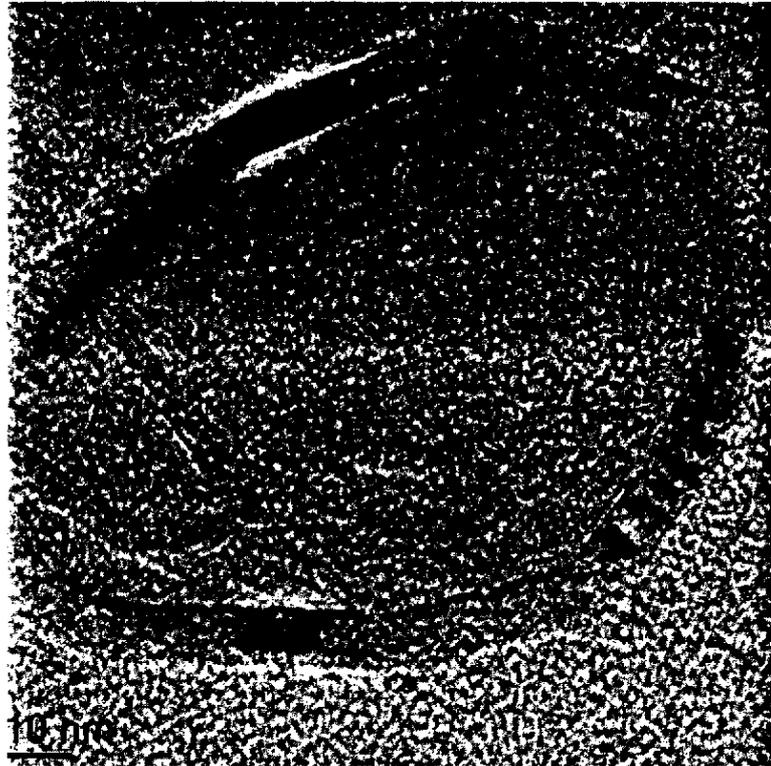


Figura 8