

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 536**

51 Int. Cl.:

**C01B 31/04** (2006.01)

**C25B 1/00** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2012 E 12710773 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2683652**

54 Título: **Producción de grafeno**

30 Prioridad:

**10.03.2011 GB 201104096**

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

**30.11.2015**

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (100.0%)  
Oxford Road  
Manchester M13 9PL, GB**

72 Inventor/es:

**DRYFE, ROBERT ANGUS WILLIAM y  
KINLOCH, IAN ANTHONY**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 552 536 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**

Producción de grafeno

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para la producción de estructuras de nanoplaquitas de grafeno y grafito relacionadas.

**10 Antecedentes**

El grafeno es una lámina bidimensional atómicamente gruesa compuesta de carbonos  $sp^2$  en una estructura de panal. Puede verse como el bloque de construcción para todos los demás alótropos del carbono grafitico. El grafito (3-D) se prepara apilando varias capas una encima de otra, con un espacio intercapa de  $\sim 3,4 \text{ \AA}$  y los nanotubos de carbono (1-D) son un tubo de grafeno.

El grafeno monocapa es uno de los materiales más fuertes que se hayan medido nunca, con una resistencia a la tracción de  $\sim 130 \text{ GPa}$  y posee un módulo de  $\sim 1 \text{ TPa}$ . El área superficial teórica del grafeno es  $\sim 2.630 \text{ m}^2/\text{g}$  y las capas son impermeables al gas. Tiene conductividades térmica ( $5.000 \text{ W/mK}$ ) y eléctrica (hasta  $6.000 \text{ S/cm}$ ) muy altas.

Hay muchas aplicaciones potenciales para el grafeno incluyendo, aunque sin limitación:

- (a) aditivo para propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, de barrera y resistencia al fuego de un polímero;
- (b) componente de área superficial de un electrodo para aplicaciones tales como celdas de combustible, supercondensadores y baterías de ión litio;
- (c) revestimiento transparente y conductor para la sustitución de óxido de indio y estaño; y
- (d) componentes en electrónica.

Se informó por primera vez sobre el grafeno en 2004, después de su aislamiento por el grupo del Profesor Geim. La investigación sobre el grafeno desde entonces ha aumentado rápidamente. Gran parte de la bibliografía respecto al "grafeno" no es sobre el grafeno verdaderamente monocapa sino más bien como dos estructuras muy relacionadas:

- (i) "grafeno de pocas capas", que normalmente tiene un grosor de 2 a 10 capas de grafeno. Las propiedades únicas del grafeno se pierden cuantas más capas se añadan a la monocapa y a las 10 capas el material se convierte eficazmente en grafito masivo; y
- (ii) óxido de grafeno (GO), que es una capa de grafeno que se ha oxidado fuertemente en el proceso de exfoliación usado para prepararlo y que normalmente tiene un contenido de oxígeno del 30 %. Este material tiene propiedades mecánicas inferiores, mala conductividad eléctrica y es hidrófilo (por lo tanto, es una mala barrera para el agua).

Hay diversos métodos para producir grafeno [Ruoff 2009]. Novoselov *et al.* produjeron sus primeras escamas mediante la exfoliación mecánica de grafito usando una cinta adhesiva para aislar las capas individuales [Novoselov 2004]. Se ha mostrado posteriormente que el grafito puede experimentar también exfoliación usando energía ultrasónica para separar las capas cuando está en un disolvente apropiado, tal como NMP (N-metil pirrolidona) [Coleman 2008 y 2009].

Wang *et al.* han mostrado que los líquidos iónicos también son disolventes apropiados para la exfoliación ultrasónica. En este caso, mezclan polvo de grafito con líquidos iónicos tales como 1-butil-3-metil-imidazolio bis(trifluorometanosulfonil)imida ([Bmim][Tf2N]) y después someten la mezcla a ultrasonificación de la punta durante un total de 60 minutos usando ciclos de 5-10 minutos. La mezcla resultante se centrifugó después [Wang 2010]. Se usan líquidos iónicos para estabilizar el grafeno producido por la ultrasonificación.

Los compuestos de intercalación pueden producirse introduciendo un metal a través de la fase vapor y después haciendo reaccionar estos iones - las capas del compuesto de intercalación pueden separarse entonces por agitación en un disolvente apropiado, tal como NMP [Valles 2008]. Se ha tomado también un enfoque de intercalación para separar los agregados de óxido de grafeno atrayendo electroestáticamente cationes de tetrabutilamonio entre las capas del óxido de grafeno [Ang 2009]. Esta técnica depende de las cargas presentes en el óxido de grafeno para atraer los cationes tetrabutilamonio.

El grafeno puede producirse también por deposición química en fase vapor. Por ejemplo, puede hacerse pasar metano sobre cobre [Bae 2010]. Como alternativa puede descomponerse carburo de silicio para preparar una película de grafeno.

Pueden tomarse también enfoques electroquímicos para exfoliar el grafeno. Liu *et al.* [Liu 2008] informaron de la exfoliación de grafito usando un electrolito de mezcla de líquido iónico-agua para formar nanoláminas de grafeno "de

la clase funcionalizado con IL". El esquema 1 en este documento sugiere que el material se produjo por la exfoliación del ánodo pero en su análisis los autores mencionan el papel del catión. Lu posteriormente estudió la ruta con más detalle y analizó el posible mecanismo implicado en el proceso de producción [Lu 2009]. En su texto, indicaron que "de acuerdo con el mecanismo propuesto por Liu, el ión imidazolio cargado positivamente se reduce en el cátodo para formar el radical libre imidazolio que puede insertarse en los enlaces del plano del grafeno. A nivel fundamental, hay varios aspectos cuestionables sobre el mecanismo de inserción de radicales propuestos por Liu, especialmente cuando se mezclan los IL con agua a una relación 1:1 y donde una tensión operativa es tan alta como en el ánodo y se debe a una interacción de las especies del agua descompuestas y los aniones del líquido iónico, tales como  $\text{BF}_4^-$ .

Su *et al.* [Su 2011] desvelan un enfoque electroquímico en el que la exfoliación de un HOPG o cátodo de grafito ocurre en una celda con un ánodo de alambre de Pt y un electrolito que comprende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Lee *et al.* [Lee 2010] desvelan un método de preparación de un electrodo de lámina de grafito con grafeno sobre su superficie aplicando una tensión a través de una celda que comprende un ánodo de lámina de grafito, un cátodo de lámina de cobre y un electrolito que comprende poli(sodio-4-estirenosulfonato).

La solicitud internacional en trámite junto con la presente, publicada como documento WO 2011/162727, desvela la formación de grafeno usando exfoliación de grafito con ión litio, estando ayudada la exfoliación por la inserción de disolvente entre las capas y la sonicación. Este trabajo se analiza también en un documento relacionado [Wang 2011].

Se desean otros métodos para la producción de grafeno - en particular, métodos que producen láminas de grafeno con un número de capas y tamaño de escama controlados. Ventajosamente, los métodos deberían ser escalables para permitir la producción de grafeno a gran escala.

### Descripción de la invención

Los presentes inventores han concebido un método para la producción de estructuras de nanoplaquitas de grafeno y grafito relacionadas por exfoliación conducida por la inserción electroquímica de iones alquil amonio positivos (cationes) en un electrodo grafitico negativo. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que usando cationes para exfoliar el electrodo negativo, se reduce la posibilidad de formación de óxido de grafeno por ataque oxidativo.

En la presente solicitud, se usa el término "grafeno" para describir materiales que consisten idealmente en una a diez capas de grafeno, preferentemente donde la distribución del número de capas en el producto está controlada. El método puede usarse también para preparar estructuras de nanoplaquitas de grafito por debajo de 100 nm de espesor, preferentemente por debajo de 10 nm de espesor y, más preferentemente, por debajo de 1 nm de espesor. El tamaño de las escamas de grafeno producidas puede variar de nanómetros a milímetros, dependiendo de la morfología deseada.

En algunos aspectos de la invención, el material producido es grafeno que tiene hasta diez capas. El grafeno producido puede tener una, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve o diez capas. Puede preferirse que el material producido esté sustancialmente libre de óxido de grafeno. "Sustancialmente libre" significa menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 5 % en peso, más preferentemente menos del 1 % en peso de óxido de grafeno.

En otros aspectos de la invención, el material producido puede comprender al menos un 10 % en peso de grafeno que tiene hasta diez capas, preferentemente al menos un 25 % en peso y más preferentemente al menos un 50 % en peso de grafeno que tiene hasta diez capas.

La intercalación de cationes en cátodos de grafito (potencial negativo) en reacciones electroquímicas se conoce bien y, por ejemplo, es la base de las baterías de ión litio. Se sabe también que si se intercalan demasiados iones, entonces el electrodo negativo se desintegra. Adicionalmente, el tamaño del catión tiene un efecto significativo. Por ejemplo, Simonet y Lund informaron en 1977, mientras estudiaban el comportamiento electroquímico de electrodos negativos de grafito en presencia de cationes de tetraalquil amonio, que "en presencia de cationes muy grandes el cátodo se desintegra" [Simonet 1977].

En las condiciones adecuadas los fragmentos del electrodo negativo desintegrado pueden ser formas de un carbono a nanoescala. Kinloch *et al.* [Kinloch 2003] han informado sobre la producción de nanotubos de carbono a partir de la intercalación de iones de metal alcalino en un cátodo de grafito. Estos nanotubos se produjeron usando un electrolito de haluro de alquilo fundido a alta temperatura (600 °C o mayor). Además de nanotubos de carbono, se observaron plaquitas de grafito, nanopartículas de carbono y estructuras amorfas. Sin embargo, no se informó de sobre el grafeno.

La presente invención proporciona un método para la producción de estructuras de nanoplaquitas de grafeno y grafito que tienen un espesor de menos de 100 nm en una celda electroquímica, en el que la celda comprende:

- (a) un electrodo negativo que es grafitico;
- (b) un electrodo positivo que puede ser grafitico y otro material; y
- (c) un electrolito que consiste en iones en un disolvente, donde los cationes son iones alquil amonio;

5 y en el que el método comprende la etapa de hacer pasar una corriente a través de la celda.

El electrodo negativo es el electrodo mantenido al potencial más negativo de entre los dos electrodos. Puede usarse también un electrodo de referencia.

#### 10 *Electrodo negativo*

El electrodo negativo puede comprender un compuesto de grafito estratificado en el que pueden intercalarse los cationes. Los materiales preferidos incluyen grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), grafito natural y sintético. El electrodo puede ser una única escama cristalina grafitica o muchas escamas mantenidas juntas. En el último caso, los cristales pueden colocarse en una superficie conductora, presionarse físicamente juntos o mantenerse juntos usando un aglutinante tal como un polímero pirolizado (por ejemplo, una barra de grafito extruida). Las dimensiones laterales mínimas de las escamas de grafito preferentemente son al menos 1 nm, más preferentemente al menos 100 nm y, lo más preferentemente, al menos 1 micrómetro. Las dimensiones laterales máximas de las escamas de grafito preferentemente no son más de 10 cm, más preferentemente no más de 1 mm y lo más preferentemente no más de 100 micrómetros. En una realización, las escamas están orientadas de manera que la dirección [002] es paralela a la superficie del electrodo, exponiendo las galerías para intercalación.

El electrodo negativo puede comprender óxido grafeno parcialmente exfoliado.

25 El material de electrodo negativo puede tratarse antes de su uso para mejorar su exfoliación electroquímica. En una realización, el electrodo se fabrica de material que se ha exfoliado parcialmente anteriormente usando otros métodos tales como expansión gaseosa o intercalación desde la fase vapor. Por ejemplo, podría usarse un material disponible en el mercado de empresas tales como XG Sciences y Angstrom para el material de electrodo.

30 En algunas realizaciones, el electrodo negativo puede estar rodeado por una membrana. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el uso de una membrana puede ayudar a retener cualquier material exfoliado en contacto eléctrico con el electrodo negativo, permitiendo la intercalación adicional de los cationes. En algunas realizaciones, el tamaño de poro de la membrana puede variar de 10 nm a 500 nm. Las membranas adecuadas incluyen una membrana de diálisis de celulosa (por ejemplo, Spectra Por 7, poros de 25 nm) y membranas de policarbonato (por ejemplo, con poros de 450 nm).

40 En algunas realizaciones, el electrodo negativo puede ser de un diseño de cucharón para evitar cuestiones como la desintegración del electrodo en piezas grandes. En otra realización, el electrodo negativo de grafito puede mantenerse en una interfaz líquido-líquido. En tal realización, el electrodo negativo puede ser un metal líquido tal como mercurio o galio sobre el que se colocan las escamas de grafito, permitiendo un contacto continuo con el material grafitico a medida que este se exfolia en el material deseado.

#### *Electrodo positivo*

45 El electrodo positivo puede consistir en cualquier material adecuado conocido por los expertos en la materia como que no desempeñe un papel en la producción de grafeno, distinto de proporcionar un contraelectrodo para los aniones. Preferentemente, el electrodo positivo se fabrica a partir de un material inerte tal como oro, platino o carbono.

50 Cuando la reacción en el electrodo positivo genera un gas el área superficial del electrodo es tan grande como sea posible para evitar que las burbujas de gas lo humedezcan y/o alteren el proceso en el electrodo negativo. El electrodo positivo y/o de referencia puede colocarse también en una membrana o tamiz molecular para evitar las reacciones indeseadas en el electrolito o en cualquier electrodo.

#### 55 *Electrolito*

El electrolito comprende iones en un disolvente, en el que los cationes son iones de alquil amonio.

60 Los cationes de tetraalquil amonio son preferibles, incluyendo tetrabutil amonio (TBA,  $(C_4H_9)_4N^+$ ), tetraetil amonio (TEA,  $(C_2H_5)_4N^+$ ) y tetrametil amonio (TMA,  $(CH_3)_4N^+$ ). Las cadenas de alquilo pueden contener hasta 100 átomos de carbono, más preferentemente hasta 20 átomos de carbono y, lo más preferentemente, hasta 5 átomos de carbono de longitud. Las cadenas de alquilo pueden contener solo un único átomo de carbono, aunque preferentemente contienen al menos dos átomos de carbono. Las cadenas de alquilo pueden ser todas iguales o pueden ser diferentes. Adicionalmente, puede usarse una mezcla de cationes diferentes.

65 Pueden usarse también cationes dialquil amonio y cationes trialquil amonio en la invención, incluyendo tributil

amonio ( $[(C_4H_9)_3NH^+]$ ), trietil amonio ( $(C_2H_5)_3NH^+$ ), trimetil amonio ( $(CH_3)_3NH^+$ ), dibutil amonio ( $[(C_4H_9)_2NH_2^+]$ ), dietil amonio ( $(C_2H_5)_2NH_2^+$ ) y dimetil amonio ( $(CH_3)_2NH_2^+$ ). Las cadenas de alquilo pueden contener hasta 100 átomos de carbono, más preferentemente hasta 20 átomos de carbono y, lo más preferentemente, hasta 5 átomos de carbono de longitud. Las cadenas de alquilo pueden contener solo un único átomo de carbono, aunque preferentemente contienen al menos dos átomos de carbono. Las cadenas de alquilo pueden ser todas iguales o pueden ser diferentes.

Adicionalmente, puede usarse una mezcla de diferentes cationes, incluyendo una mezcla de cationes dialquil amonio, cationes trialquil amonio y cationes tetraalquil amonio.

Los contraiones pueden ser iones relativamente lipófilos, por ejemplo tetrafluoroborato ( $BF_4^-$ ), perclorato ( $ClO_4^-$ ) o hexafluorofosfato ( $PF_6^-$ ). Pueden usarse otros iones inorgánicos solubles, tales como tetrafenil borato.

Los disolventes que pueden usarse incluyen NMP, DMSO (dimetil sulfóxido), DMF (N,N'-dimetil formamida) y mezclas de los mismos. En una realización, el disolvente usado tiene afinidad por estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito, de manera que el material producido en el electrodo lo extrae el disolvente. En otra realización, el disolvente no tiene afinidad por estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito, de manera que el material producido cae al fondo de la celda electroquímica, permitiendo una fácil recogida del grafeno producido.

En algunas realizaciones, la concentración de los cationes alquil amonio puede ser como mínimo de 1 mM, 0,1 M, 0,2 M o 0,5 M. La concentración máxima puede ser 2 M, 1,5 M o 1 M.

#### *Potencial y densidad de corriente de la celda*

El potencial de trabajo de la celda puede ser al menos el potencial convencional para intercalación reductora. Puede usarse un sobrepotencial para aumentar la velocidad de reacción y dirigir los cationes a las galerías del grafito en el electrodo negativo. Preferentemente, se usa un sobrepotencial de 1 mV a 10 V contra una referencia adecuada como saben los expertos en la materia, más preferentemente 1 mV a 5 V. En celdas con solo dos terminales y sin referencia, puede aplicarse un potencial más grande a través de los electrodos, pero ocurrirá una cantidad significativa de caída de potencial sobre la resistencia de la celda, más que actuar como un sobrepotencial en los electrodos. En estos casos el potencial aplicado puede ser hasta 20 V o 30 V.

La tensión aplicada a través de los electrodos puede someterse a un ciclo o un barrido. En una realización, ambos electrodos son gráfiticos y el potencial se barre de manera que los electrodos cambian de positivo a negativo y viceversa. En esta realización, la exfoliación catiónica ocurriría en ambos electrodos, dependiendo de la polaridad del electrodo durante el ciclo de tensión.

La densidad de corriente en el electrodo negativo se controlará mediante una combinación del área superficial del electrodo y el sobrepotencial usado.

#### *Temperatura de operación*

La celda funciona a una temperatura que permite la producción del material deseado.

La celda puede funcionar a una temperatura de al menos 10 °C, preferentemente al menos 20 °C. La temperatura operativa máxima de la celda puede ser de 100 °C, y más preferentemente 90 °C, 80 °C, 70 °C o 50 °C. En algunas realizaciones, la celda puede funcionar a una temperatura de al menos 30, 40 o 50 °C. La temperatura operativa máxima de la celda puede ser tan alta como 120 °C. La temperatura operativa óptima variará con la naturaleza del disolvente. En la presente invención puede hacerse funcionar la celda hasta el punto de ebullición del electrolito.

#### *Recuperación de catión*

En una realización, el catión usado para la exfoliación se recupera después de la exfoliación. El catión puede recuperarse por lavado y/o calentamiento del material exfoliado, reducción electroquímica del catión, tratamiento con energía ultrasónica del material exfoliado, desplazamiento del material exfoliado por tensioactivos o combinaciones de los mismos.

#### *Otras etapas del método*

En una realización, pueden añadirse iones orgánicos en una segunda fase para favorecer la exfoliación del grafito a través de un proceso de polimerización y expansión entre las capas de grafeno. Los iones orgánicos adecuados incluyen monómeros para polimerización que poseen grupos aceptores de electrones tales como nitrilo, carboxilo, fenilo y vinilo.

Las estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito que tienen un espesor de menos de 100 nm producidas por el método de la invención pueden separarse del electrolito por un número de técnicas de separación, incluyendo:

- (a) filtración;
- (b) uso de fuerzas centrífugas para precipitar las estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito; y
- (c) recoger las estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito en la interfaz de dos disolventes inmiscibles.

5 Las estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito exfoliadas electroquímicamente pueden tratarse adicionalmente después de la exfoliación. Por ejemplo, los materiales pueden exfoliarse adicionalmente usando energía ultrasónica y otras técnicas conocidas por los expertos en la materia para disminuir el tamaño de las escamas y el número de capas de grafeno.

10 El grafito en el electrodo negativo puede funcionalizarse electroquímicamente antes de su exfoliación, por ejemplo por oxidación en ácido nítrico o fluoración usando ácido fluorhídrico. En estos casos, el electrodo negativo se convertiría en el electrodo positivo durante la funcionalización. En algunas circunstancias, la tensión puede invertirse para ciclar las etapas de exfoliación electroquímica y funcionalización.

#### 15 *Análisis de grafeno por espectroscopia Raman*

Está bien establecido en la bibliografía que la espectroscopia Raman puede usarse para medir el número de capas que posee una escama a través de la forma, intensidad y posición de los picos G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ) (en ocasiones en la bibliografía al pico 2D le llaman pico G'). Las posiciones exactas de los picos dependen de la longitud de onda de excitación usada y del nivel de dopado en la muestra [Ferrari 2006]. En general, el grafeno monocapa comprende un pico 2D que puede ajustarse con un único componente y es similar o de mayor intensidad que el pico G. Este pico G' aproximadamente está a  $2637\text{ cm}^{-1}$  cuando se mide usando un láser de excitación de 633 nm. A medida que aumenta el número de capas, el pico G' disminuye en su intensidad relativa respecto al pico G. El pico G' también se ensancha y su posición aumenta en el número de onda [Hao 2010]. Por ejemplo, el pico 2D para dos capas se describe bien mediante cuatro componentes). Significativamente a medida que aumenta el número de capas, los espectros se hacen menos simétricos y se aproximan a un pico con dos componentes con un pico principal con un saliente menos intenso a un número de onda menor.

30 Podría esperarse que el pico G' estuviera centrado a aproximadamente 2637, 2663, 2665, 2675 y 2688  $\text{cm}^{-1}$  para grafito de 1 capa, 2 capas, 3 capas y muchas capas, respectivamente, usando un láser de 633 nm para medir las escamas depositadas sobre una oblea de óxido de silicio.

#### Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 muestra la expansión y exfoliación de un electrodo de HOPG tras la inserción electroquímica de cationes de TBA;  
La Figura 2 muestra una micrografía electrónica de barrido de un electrodo en el que se ha intercalado TBA como en la Figura 1;  
La Figura 3 muestra la expansión y exfoliación de un electrodo de HOPG tras la inserción electroquímica de cationes de TBA bajo voltametría cíclica;  
40 La Figura 4 muestra micrografías ópticas del material producido por ultrasonificación del electrodo negativo y el electrolito después de la intercalación electroquímica de TBA y TMA, respectivamente;  
La Figura 5a muestra los espectros Raman del material en la Figura 4 producidos usando TBA;  
La Figura 5b muestra los espectros Raman del material en la Figura 4 producidos usando TMA;  
45 La Figura 6a muestra el escenario experimental usado para mantener las escamas de grafito en contacto eléctrico con un electrodo de grafito mediante el uso de una membrana para el Ejemplo 5;  
La Figura 6b muestra las picaduras y fragmentación de la varilla de grafito usada para hacer contacto con las escamas rodeadas de membrana en el Ejemplo 5;  
La Figura 6c muestra espectros Raman típicos para las muestras producidas en el Ejemplo 5;  
50 La Figura 7a muestra espectros Raman del material producido en el Ejemplo 6a;  
La Figura 7b muestra espectros Raman del material producido en el Ejemplo 6b;  
La Figura 7c muestra espectros Raman del material producido en el Ejemplo 6c;  
La Figura 7d muestra espectros Raman del material producido en el Ejemplo 6d;  
La Figura 8 muestra varillas de grafito después de que se haya realizado el método del Ejemplo 7.

#### 55 Ejemplos

Toda la espectroscopia Raman se realizó usando un láser de excitación a 633 nm.

#### 60 Ejemplo 1

Se sujetó un trozo de HOPG (Figura 1A) con una pinzas de autocierre y se sumergió en un electrolito de NMP-TBA 0,1 molar (anión:  $\text{BF}_4^-$ ) a temperatura ambiente. El HOPG se usó como el electrodo negativo y un alambre de platino como el electrodo positivo. Se aplicó un potencial de -4,50 V frente a alambre de platino. Se usó un segundo alambre de platino como el electrodo de referencia. Después de 15 minutos la expansión del electrodo debido a la intercalación era visible a simple vista, como se muestra en la Figura 1B. La Figura 1C muestra la expansión

después de 30 minutos. La microscopia electrónica de barrido confirmó que el electrodo se había expandido (como se muestra en la Figura 2).

Ejemplo 2

5 Se sujetó un trozo de HOPG con pinzas de autocierre y se sometió a voltametría cíclica. (Se usó un electrolito de NMP-TBA 0,1 molar (anión: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) con un alambre de platino como referencia y contraelectrodos a temperatura ambiente). El HOPG se usó como el electrodo negativo y un alambre de platino como el electrodo positivo. El potencial aplicado al electrodo negativo se barrió desde -0,10 V a -4,50 V frente a platino y de vuelta otra vez. El voltamograma resultante mostró respuestas de corriente claras relacionadas con la intercalación/desintercalación del catión. Este ciclo se repitió continuamente a temperatura ambiente. Después de 20 horas, se observó que el HOPG se había expandido en volumen aproximadamente 9 veces. La Figura 3 muestra el borde del HOPG antes de la voltametría cíclica (A) y después de la voltametría cíclica (B).

Ejemplo 3

20 Se estudió el efecto del tamaño sobre la exfoliación electroquímica de HOPG. Se ajustaron dos celdas como se describe en el Ejemplo 1, la única diferencia era que en una celda el catión de TBA se reemplazó por un catión de TMA (tetrametil amonio). Después de 6 horas, el electrodo negativo y el electrolito se sometieron a ultrasonidos en un baño de ultrasonidos. El material dispersado después se transfirió a un vial y se dejó sedimentar, como se muestra en la Figura 4 (TBA a la izquierda; TMA a la derecha). Cuando se usó TBA como el electrodo, se produjo una dispersión de nanomaterial, mientras que cuando se usó TMA como el electrolito, se encontró que el material producido sedimentaba predominantemente en el fondo del vial.

25 La Figura 5a muestra espectros Raman del material producido cuando se usó TBA como el electrolito. Estos espectros son típicos de aquellos de escamas de grafeno de pocas capas. La Figura 5b muestra tres espectros Raman de diversos materiales producidos cuando se usó TMA como el electrolito. Estos espectros son aquellos típicos de escamas de tipo grafito y escamas de grafeno de pocas capas.

Ejemplo 4

Se estudiaron los efectos del tamaño de ión, temperatura de operación y sonicación sobre la exfoliación electroquímica de HOPG.

35 Se sujetó un trozo de HOPG (dimensiones aproximadas típicas: 5 x 5 x 2 mm, 0,01 g) con unas pinzas de autocierre y se sumergió en 10 ml de electrolito NMP-TBA 0,1 molar (anión: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) a 25 °C. El HOPG se usó como el electrodo negativo y una malla de platino como el electrodo positivo. Se aplicó un potencial de -5,00 V frente a una malla de platino. Se usó un alambre de platino como el electrodo de referencia. El potencial se aplicó durante 6000 s (aproximadamente 1,5 horas). El electrodo de HOPG se retiró entonces y se sometió a ultrasonidos en el electrolito durante un periodo de tiempo (máximo 6 horas, mínimo 2 minutos).

Este procedimiento se repitió a 50 °C, 80 °C y 120 °C.

45 Las muestras sometidas a ultrasonidos después se centrifugaron a 13.500 rpm durante 30 minutos y una alícuota de 1 ml del sobrenadante se decantó y filtró a través de membranas de alúmina pesada previamente de 13 mm de diámetro (tamaño de poro de 0,01 μm).

50 Las membranas se lavaron con acetona, se secaron al aire y se pesaron de nuevo. El análisis Raman del residuo grafitico se realizó usando un láser de 633 nm (10 % de potencia) directamente sobre las membranas de alúmina. Los resultados del análisis Raman se resumen a continuación:

Temperatura de intercalación de TBA/Tiempo de sonicación	25 °C	50 °C	80 °C	120 °C
2 minutos	escamas de tipo grafito	escamas de tipo grafito	escamas de tipo grafito	Sin productos
10 minutos	escamas de tipo grafito	escamas de tipo grafito	5 - 10 capas y pocas capas	Sin productos
30 minutos	escamas de tipo grafito	5 - 10 capas, posible bicapa	5 - 10 capas y pocas capas	Sin productos
6 horas	10 capas	5 - 10 capas	5 - 10 capas y pocas capas	Sin productos

55 Se observó a menudo una ligera coloración del disolvente con el electrolito resultando de color amarillo después de la intercalación. Este color se mejoró aumentando el potencial de intercalación y aumentando el tiempo, finalmente se hizo pardo oscuro a 120 °C. Un experimento de control usando electrodos de platino para los electrodos de

referencia, de trabajo y contraelectrodo sugirió que este cambio de color se debía a la degradación del electrolito.

Otras variaciones sobre el procedimiento anterior implicaban el uso de potenciales menos negativos (se encontró que potenciales en el intervalo de -3,5 V a -5,0 V eran eficaces para la exfoliación) y el uso de formas de onda potenciales, por ejemplo ciclando los potenciales linealmente entre -1,0 y -5,0 V. Los potenciales positivos se evitaron debido al riesgo de oxidación del grafito.

Otros cationes de tetraalquil amonio (específicamente tetrametil amonio, TMA y tetraetil amonio, TEA) se emplearon también para los estudios de exfoliación.

#### Ejemplo 5

Se sujetaron escamas de grafito comercial (malla Alfa Aesar 325, <44 micrómetros) dentro de una membrana que se sujetó a una varilla gráfica de 5 mm de diámetro con una junta tórica que se usó como un electrodo negativo. Las membranas usadas fueron:

- (a) membrana de diálisis de celulosa (Spectra Por 7, poros de 25 nm); y
- (b) membranas de policarbonato (con poros más grandes, 450 nm).

En la Figura 6a se muestra una fotografía del enfoque.

El electrodo negativo de membrana se sumergió en el electrolito NMP-TEA 0,1 molar (anión:  $\text{BF}_4^-$ ) a 25 °C. Se usó una malla de platino como el electrodo positivo. Se aplicó un potencial de -5,00 V frente a malla de platino. Se usó un alambre de platino como el electrodo de referencia. El potencial se aplicó durante 2 horas.

Durante estos experimentos, se encontró que la varilla de grafito del cátodo se erosionaba y picaba (Figura 6b) y se degradaba el polvo de grafito dentro de la membrana. Estos fenómenos pueden verse claramente en los casos 1 y 2 en la Figura 6b. El análisis Raman del polvo dentro de la membrana encontró que las muestras exfoliaban el grafito en grafeno de pocas capas sin ayuda de una etapa de exfoliación posterior. Se encontró también que aplicar una etapa de ultrasonificación posterior (de 3 o 7 horas) no exfoliaba la muestra adicionalmente en capas más finas. Los espectros Raman resultantes se muestran en la Figura 6c (A - sin ultrasonidos; B - 3 horas de ultrasonidos; C - 7 horas de ultrasonidos).

#### Ejemplo 6

Se realizaron otros experimentos usando TMA como los cationes, y a temperatura ambiente.

(a) Se usaron dos varillas de grafito como los electrodos sin electrodo de referencia. El electrolito eran 20 ml de DMSO con 1,09 g de cloruro de TMA. Se aplicó un potencial constante de 20 V a la celda durante 10 minutos. En la Figura 7a se muestra el espectro Raman del material resultante.

(b) Se usaron un cátodo de varilla de grafito y un ánodo de malla de platino como los electrodos. La varilla de grafito se cubrió con una membrana de diálisis (Spectrum, espectra Por 7, poros de 25 nm) para mantener el producto de electrolisis en contacto físico con el cátodo. El electrolito eran 20 ml de DMSO con 1,09 g de cloruro de TMA. Se aplicó un potencial constante de 30 V durante 30 minutos. En la Figura 7b se muestra el espectro Raman del material resultante.

(c) Este experimento fue similar al (b) anterior, excepto que el ánodo era una varilla de grafito y el potencial aplicado era de 20 V. En la Figura 7c se muestra el espectro Raman del material resultante. El pico 2D se desplazó más en este experimento que en (b).

(d) Este experimento fue muy similar al (b) anterior, excepto que el cátodo eran escamas de grafito revestidas sobre una varilla de acero inoxidable de 4 mm de diámetro y cubierta con la membrana de diálisis. Se aplicó un potencial de 20 V durante 30 minutos. En la Figura 7d se muestra el espectro Raman del material resultante. El pico 2D está a  $2258 \text{ cm}^{-1}$  y su anchura a la mitad de la altura es de  $51 \text{ cm}^{-1}$ .

En todos los experimentos anteriores los espectros Raman proporcionan evidencia de la formación de un grafeno de pocas capas (o más fino).

#### Ejemplo 7

La intercalación de las varillas de grafito (calidad EC4 y EC5, Tokai Carbon Europe) se realizó usando los cationes TMA, TEA y TBA todos con el contraión tetrafluorocarbonato en NMP como el disolvente, y los cationes a 0,1 molar con una temperatura operativa de 25 °C. Se usó una malla de platino como el electrodo positivo, con un alambre de platino como el electrodo de referencia. Se aplicó un potencial de -5,00 V frente a platino. Inmediatamente se formaron burbujas en la varilla de grafito y el electrodo empezó a exfoliarse después de varios cientos de segundos.

Pudo verse que la velocidad de exfoliación empezó lentamente y aumentó hasta aproximadamente 1000 s, punto en el cual se alcanzó una velocidad estacionaria. El electrolito gradualmente se volvió pardo con el tiempo. La Figura 8 muestra las varillas de grafito resultantes (A: TMA; B: TBA; C: TEA). La textura rugosa formada sobre la intercalación del poste de electrodo pudo quitarse frotando fácilmente para poner de manifiesto una superficie suave limpia.

5

## Referencias

Los siguientes documentos se incorporan todos en el presente documento por referencia.

- 10 [Novoselov 2004] Electric field effect in atomically thin carbon films, K.S. Novoselov *et al.*, Science, 2004, 5296, pág. 666-669.
- [Ruoff 2009] Chemical methods for the production of graphenes, S. Park and R.S. Ruoff, Nature Nanotechnology, 2009, DOI: 10. 1038/nnano.2009.58
- 15 [Bae 2010] Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, S. Bae *et al.* Nature Nanotechnology, 2010, DOI: 10.1038/NNANO.2010.132
- [Ang 2009] High-Throughput Synthesis of Graphene by Intercalation-Exfoliation of Graphite Oxide and Study of Ionic Screening in Graphene Transistor, P.K. Ang *et al.*, ACS Nano, 2009, 3(11), pág. 3587-3594
- 20 [Wang 2010] Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids, X. Wang *et al.*, Chem. Commun., 2010, 46, pág. 4487-4489
- [Liu 2008] N. Liu *et al.*, One-Step Ionio-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite. Adv. Funct. Mater. 2008, 18, pág.1518-1525
- [Lu 2009] One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids, ACS Nano, 2009, 3(8) pág. 2367-2375
- 30 [Simonet 1977] J. Simonet and N. Lund, Electrochemical Behaviour of Graphite Cathodes in the Presence of Tetralkylammonium Cations, J. Electroanal. Chem., 1977, 75, pág. 719-730
- [Kinloch, 2003] I.A. Kinloch *et al.*, Electrolytic, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl, Carbon, 2003, 41, pág. 1127-1141
- 35 [Coleman 2008 & 2009] Y. Hernandez, *et al.*, Nat. Nanotechnol., 2008, 3, 563; M. Lotya, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 3611.
- [Valles 2008] Valles, C. *et al.* Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons. J. Am. Chem. Soc. 130, 15802-15804 (2008).
- [Ferrari 2006] Ferrari, A.C. *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. Phys Rev Lett, 97 (2006), 187401
- 45 [Hao 2010] Hao, Y *et al.*, Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy, Small, 2010, 6(2), 195-200
- [Wang 2011] Wang, J., *et al.*, High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte, JACS, 2011, 133, 8888-8891
- 50 [Su 2011] Su, C-Y, *et al.*, High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation, ACS Nano, 2011, 5(3), 2332-2339
- [Lee 2010] Lee, S-H, *et al.*, A graphite foil electrode covered with electrochemically exfoliated graphene nanosheets, Electrochemistry Communications, 2010, 12, 1419-1422

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la producción de estructuras de nanoplaquitas de grafeno y grafito que tienen un espesor de menos de 100 nm en una celda electroquímica, en donde la celda comprende:
- 5 (a) un electrodo negativo que es grafitico;  
 (b) un electrodo positivo que puede ser grafitico u otro material; y  
 (c) un electrolito que son iones en un disolvente donde los cationes son iones alquil amonio; y en donde el método comprende la etapa de hacer pasar una corriente a través de la celda.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el electrodo negativo comprende un compuesto de grafito estratificado en el que pueden intercalarse cationes.
- 15 3. Un método de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde el electrodo negativo se selecciona de grafito pirolítico altamente ordenado, grafito natural y grafito sintético.
- 20 4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los cationes son tetraalquil amonio.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde los cationes se seleccionan de tetrabutil amonio, tetraetil amonio y tetrametil amonio.
- 25 6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los cationes son trialquil amonio.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde los cationes se seleccionan de tributil amonio, trietil amonio y trimetil amonio.
- 30 8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los cationes son dialquil amonio.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde los cationes se seleccionan de dibutil amonio, dietil amonio y dimetil amonio.
- 35 10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los cationes se seleccionan de tetrafluoroborato, perclorato y hexafluorofosfato.
- 40 11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se realiza a una temperatura de 20 °C a 100 °C.
12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde las estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito que tienen un espesor de menos de 100 nm se separan del electrolito mediante al menos una técnica seleccionada de:
- 45 (a) filtración;  
 (b) uso de fuerzas centrifugas para precipitar las estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito; y  
 (c) recogida de las estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito en la interfaz de dos disolventes inmiscibles.
- 50 13. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde las estructuras de nanoplaquitas de grafeno o grafito exfoliadas eletroquímicamente se tratan adicionalmente usando energía ultrasónica.
- 55 14. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el grafito en el electrodo negativo se funcionaliza electroquímicamente antes de su exfoliación por oxidación en ácido nítrico o fluoración usando ácido fluorhídrico.

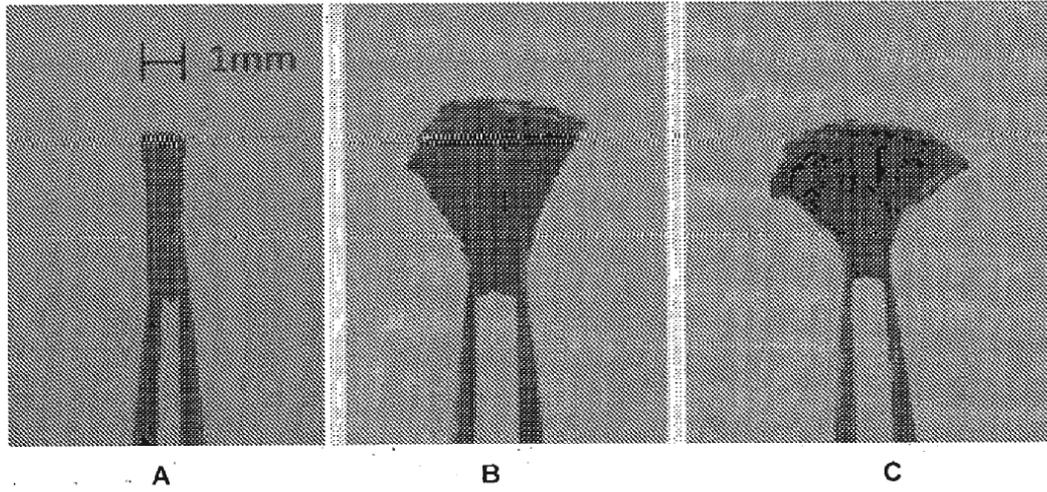


Figura 1

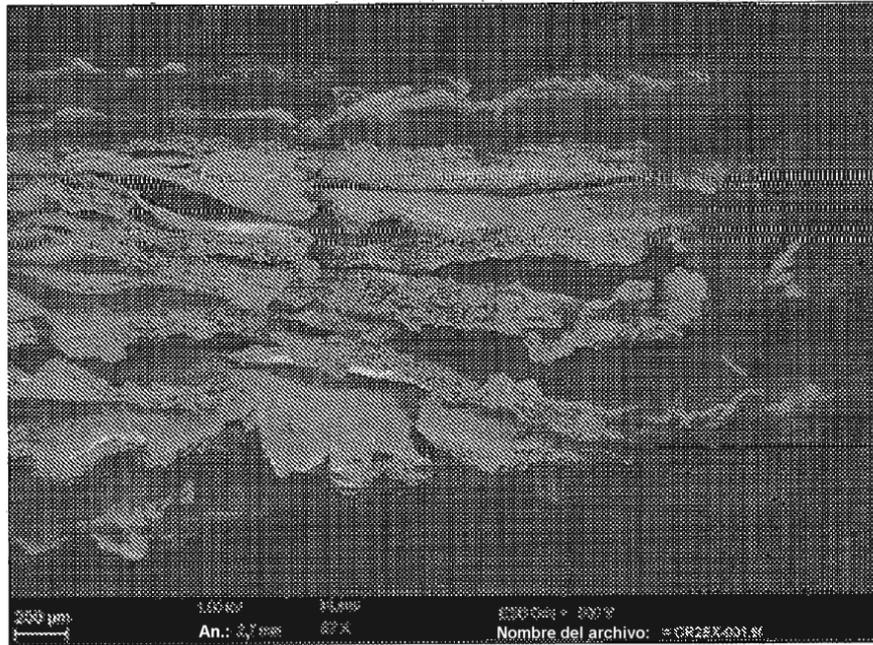


Figura 2

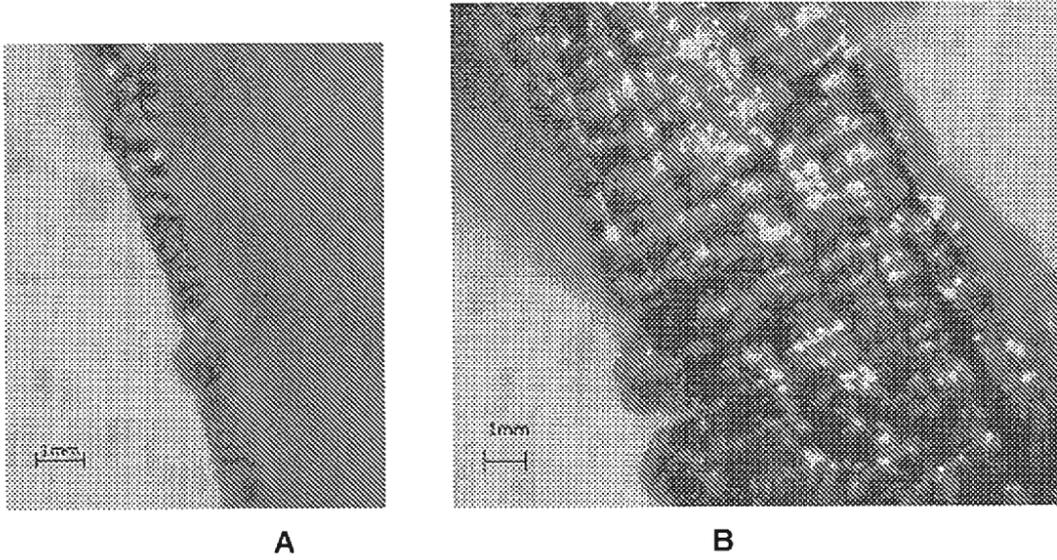


Figura 3

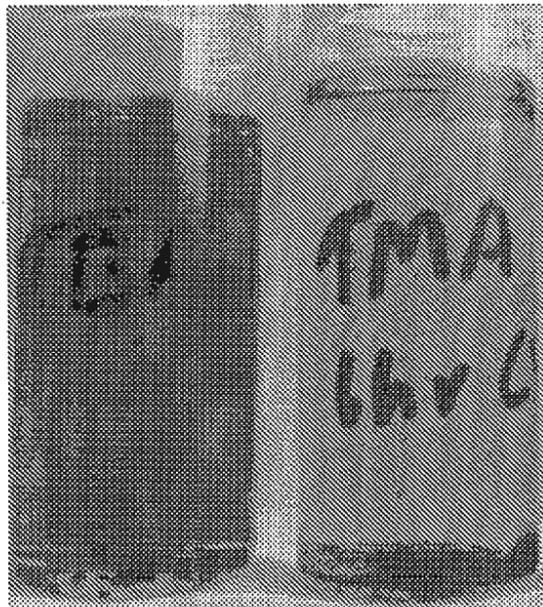


Figura 4

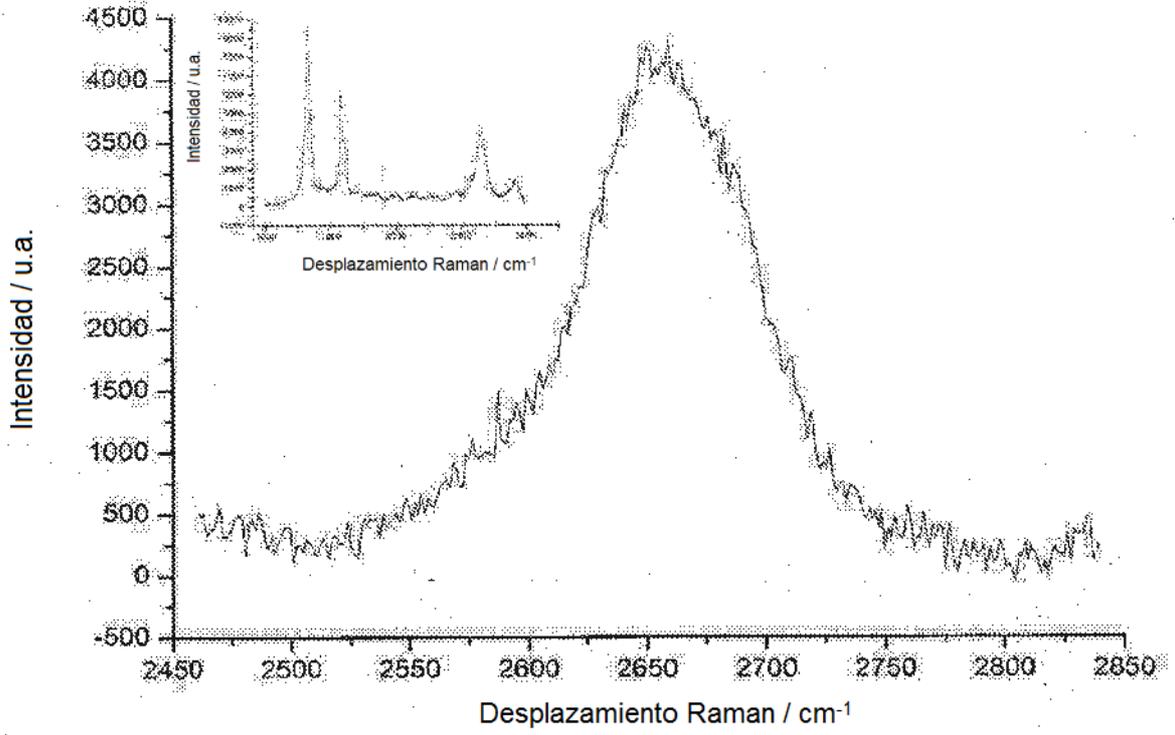


Figura 5a

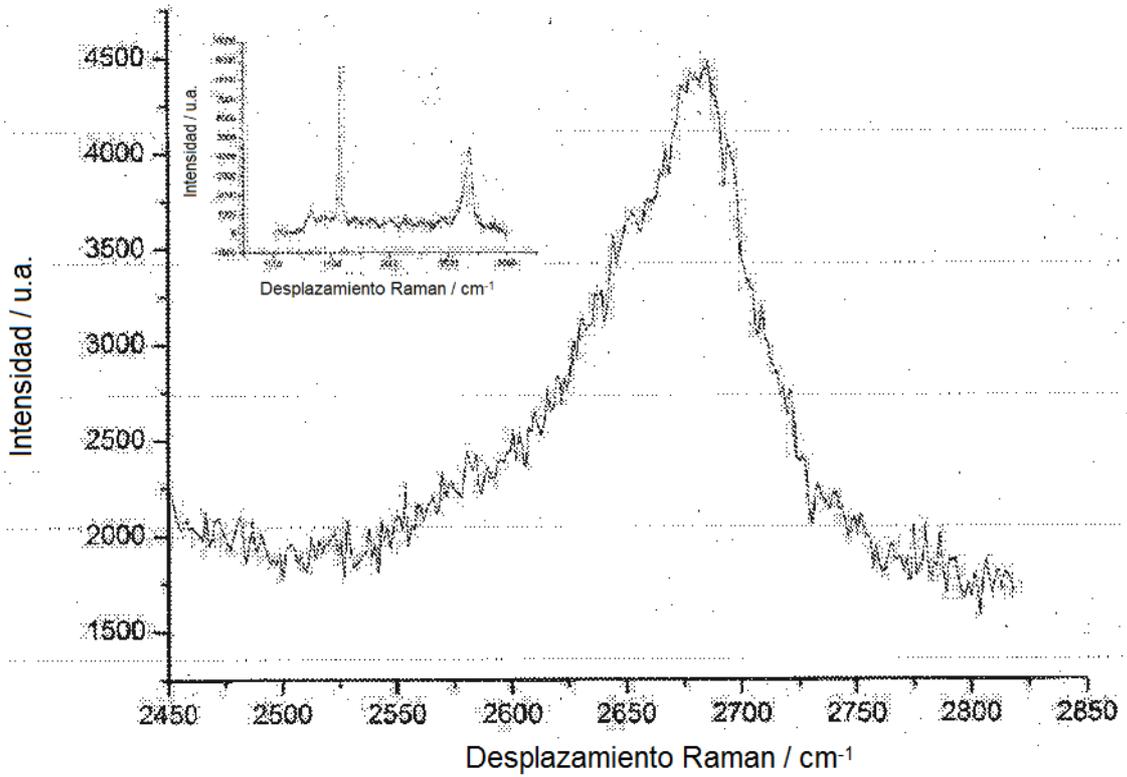


Figura 5b(1)

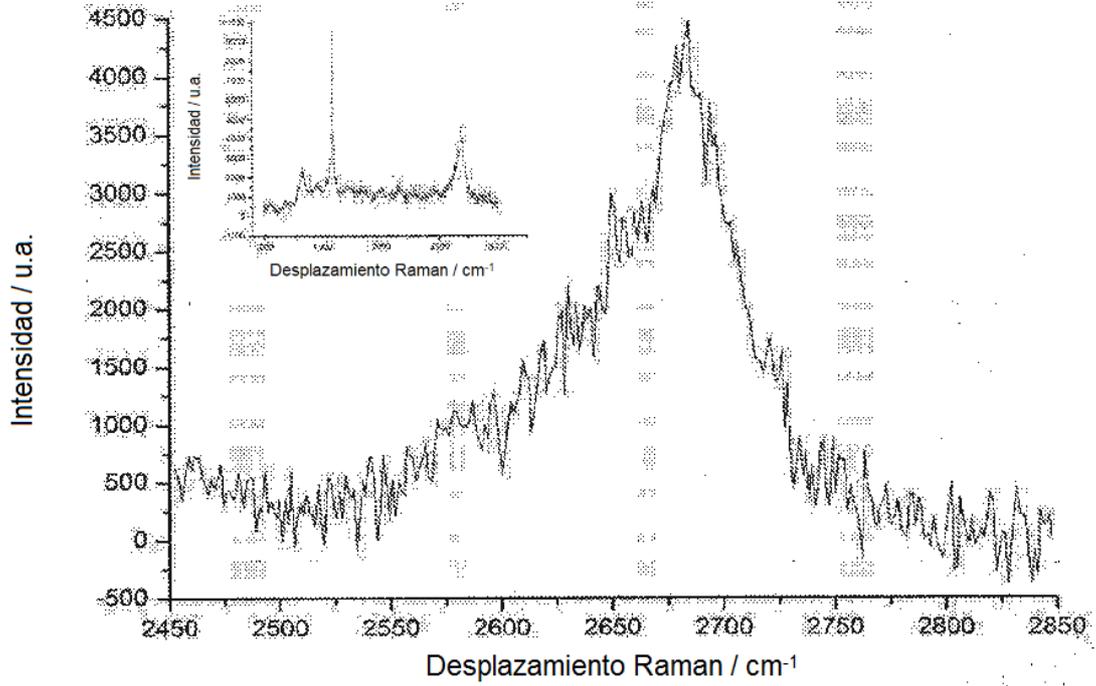


Figura 5b(2)

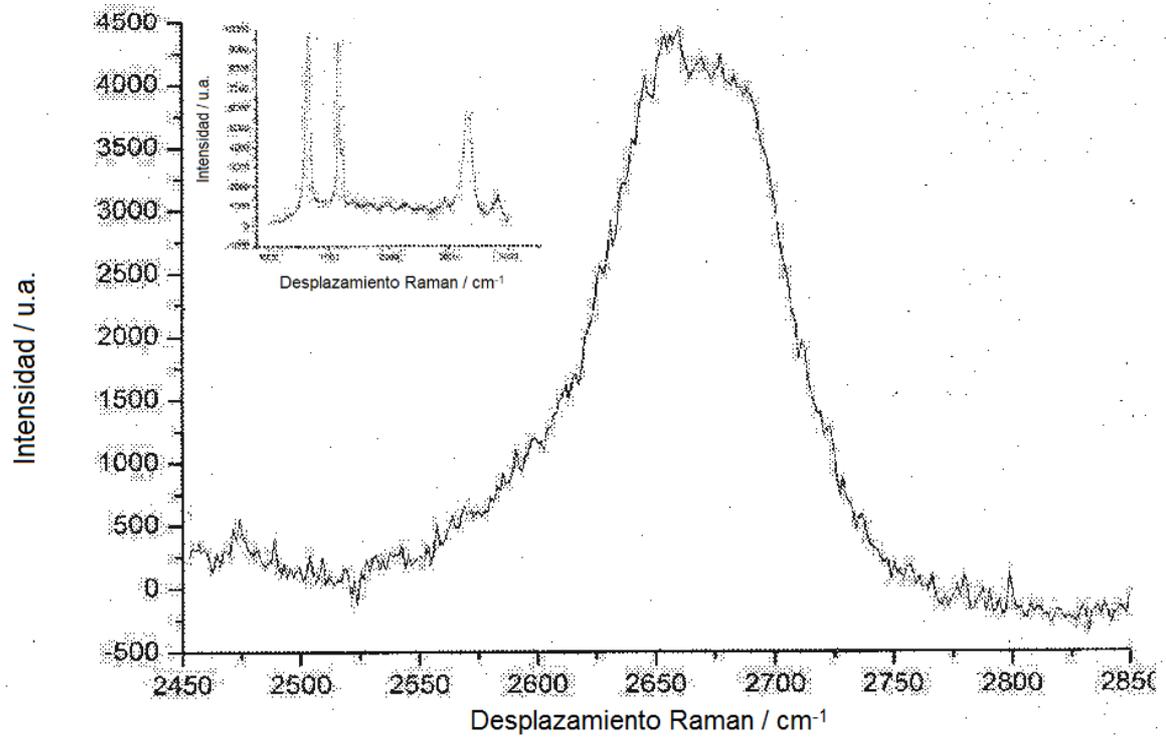


Figura 5b(3)

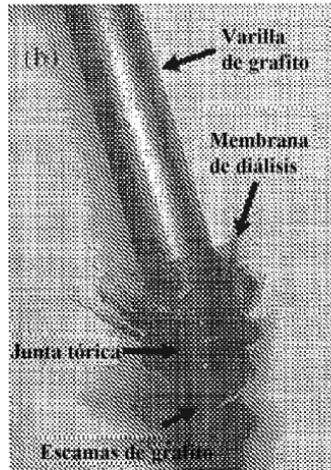


Figura 6a

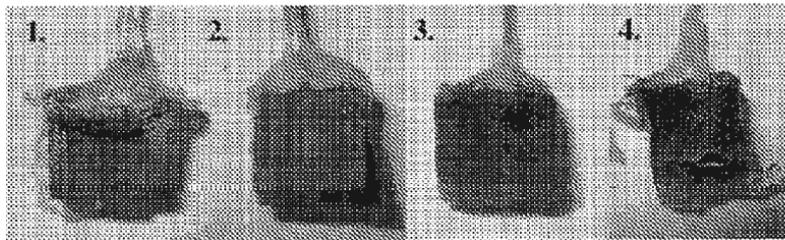


Figura 6b

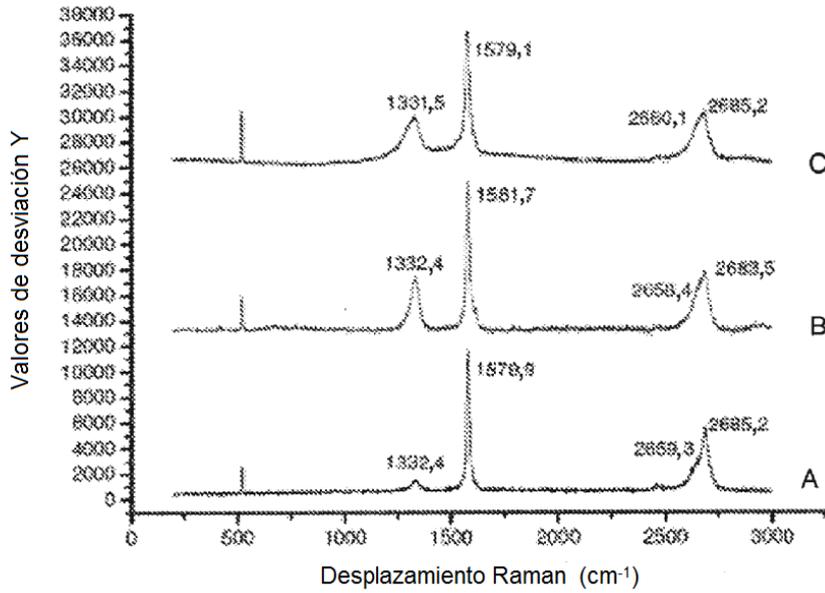


Figura 6c

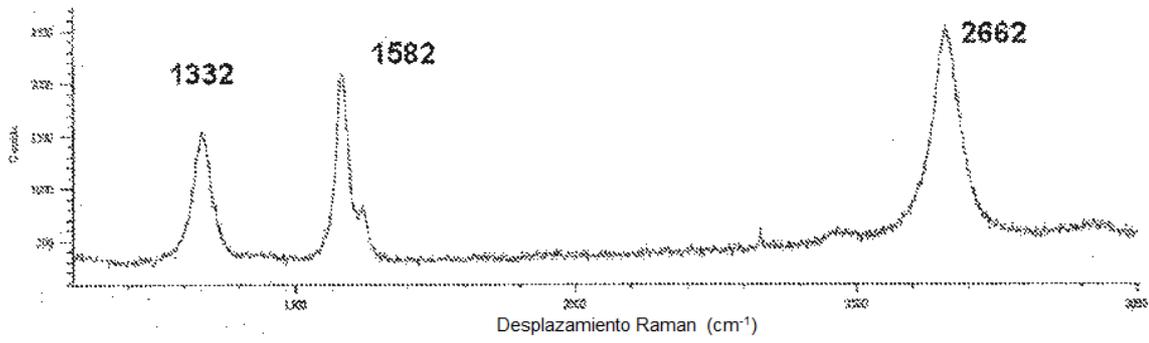


Figura 7a

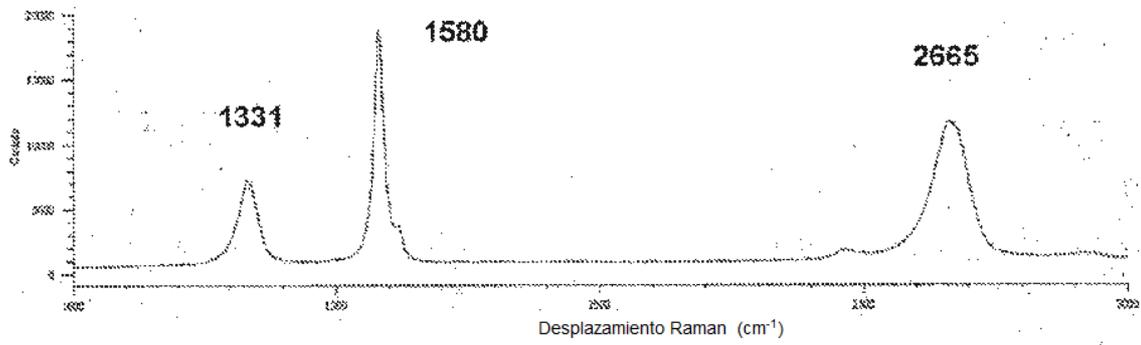


Figura 7b

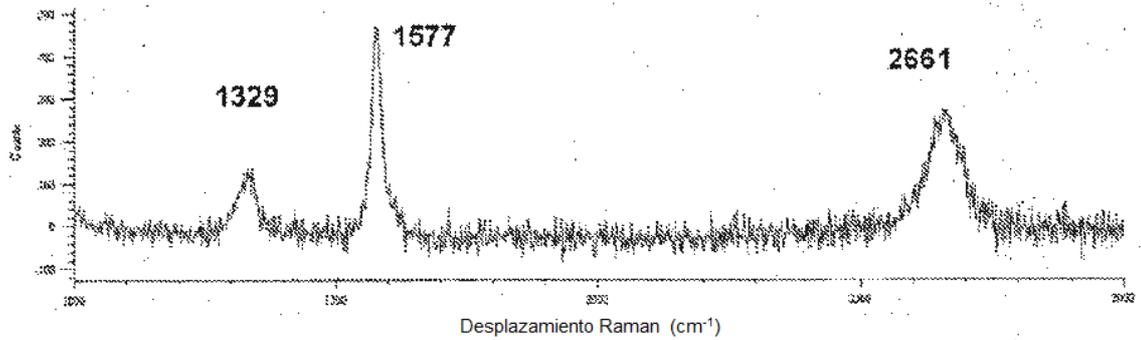


Figura 7c

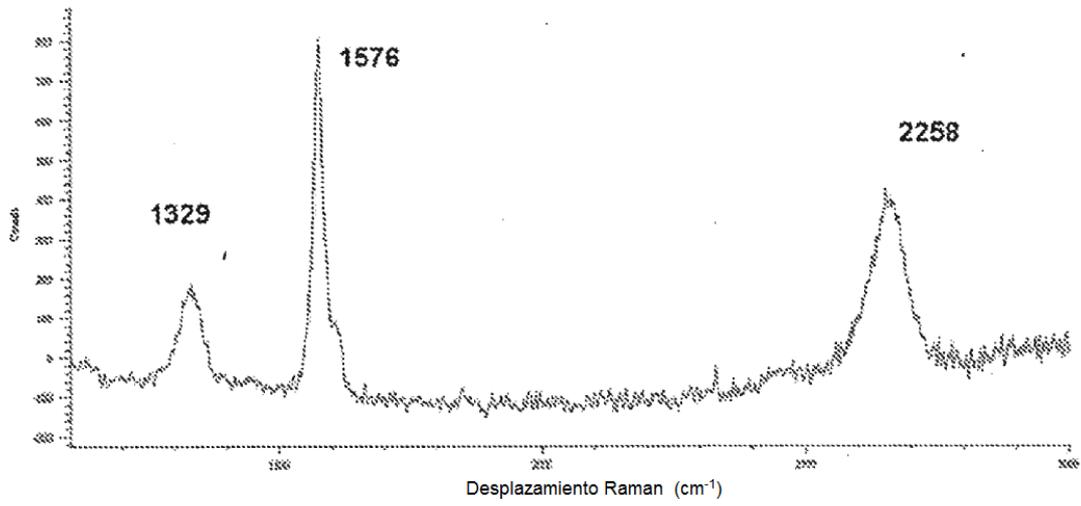


Figura 7d

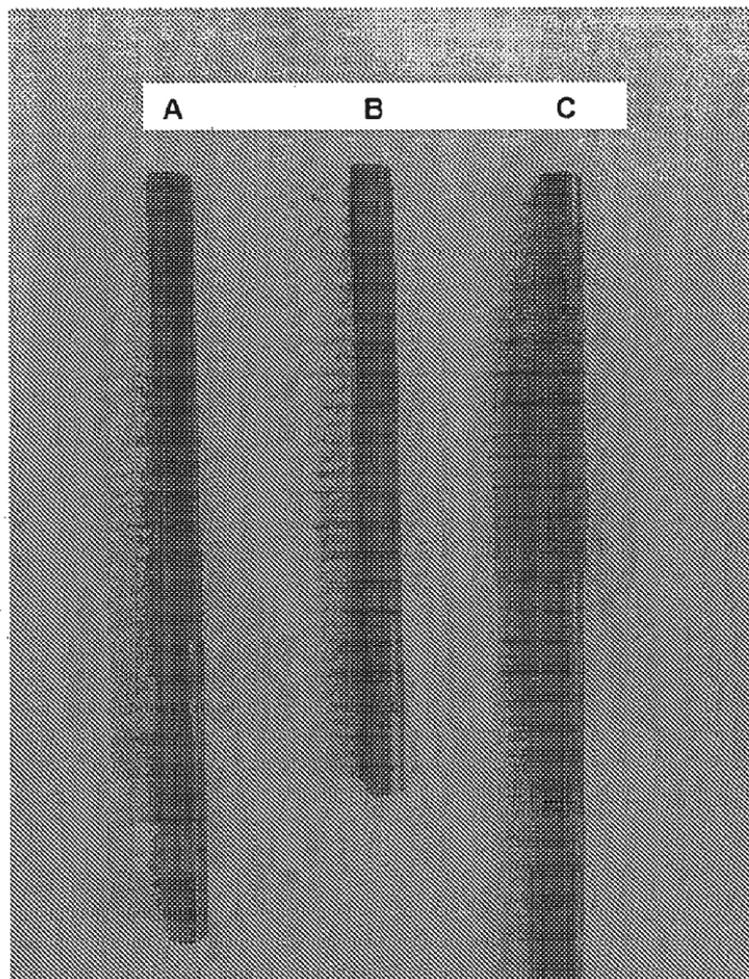


Figura 8