



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 589 793**

⑮ Int. Cl.:
C01B 31/04
(2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2013 E 13005122 (0)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2865646**

⑭ Título: **Procedimiento de producción de grafeno sobre un metal líquido**

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2016

⑬ Titular/es:

**ADVANCED GRAPHENE PRODUCTS SP. Z O. O.
(50.0%)
Ul. S. Zeromskiego 19/1
65-066 Zielona Gora, PL y
POLITECHNIKA LODZKA (50.0%)**

⑭ Inventor/es:

**KULA, PIOTR;
RZEPKOWSKI, ANTONI;
PIETRASIK, ROBERT;
ATRASZKIEWICZ, RADOMIR;
DYBOWSKI, KONRAD y
MODRZYK, WOJCIECH**

⑮ Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 589 793 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

Procedimiento de producción de grafeno sobre un metal líquido.

5 **Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

La presente solicitud se basa en la solicitud de patente japonesa nº P399096, presentada el 4 de mayo de 2012.

10 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir grafeno a partir de un metal líquido.

15 **Estado de la técnica**

15 El grafeno, una de las formas alotrópicas del carbono, se considera el elemento final de la serie de hidrocarburos aromáticos policíclicos. El grafeno está compuesto por una monocapa de átomos de carbono dispuesta en anillos hexagonales que se encuentran unidos entre sí. Debido a que el material es de únicamente un átomo de grosor, la forma se denomina estructura bidimensional de átomos de carbono empaquetados en una malla hexagonal. La longitud de los enlaces carbono-carbono es de aproximadamente 1,42 Å. Los átomos de carbono en el grafeno forman una malla plana prácticamente bidimensional con celdas hexagonales, similar al patrón de un panal.

20 Existen procedimientos conocidos de producción de grafeno que utilizan el estado líquido para la formación de grafeno pero que no se basan en la variable solubilidad decreciente del carbono en el estado líquido. El procedimiento descrito de manera general en la solicitud de patente nº US 2012/0082787 se refiere a la formación de una capa de grafeno utilizando galio líquido. Según el procedimiento, una película amorfa de carbono producida mediante deposición de vapor sobre una película orgánica a continuación se transfiere a un sustrato de galio líquido (o, alternativamente, indio, estaño o antimonio), formando una capa de grafeno como resultado de la reacción de grafitización que aparece en la interfaz de contacto entre la fase sólida y la fase líquida. El otro procedimiento conocido, presentado en la descripción de patente nº US 2010/0055464, consiste en una mezcla eutéctica que 25 contiene grafito puro y un disolvente seleccionado de entre Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Ta, Pd, Pt, La y Ce libera, durante el proceso de cristalización, grafito, que a continuación se separa en capas individuales de grafeno. Con este objetivo, se coloca un disco de grafito sobre una placa realizada en, por ejemplo, níquel puro, calentado a 1.500°C durante 30 a 60 min., recocido al vacío a una presión de entre 1,33⁻⁵ mbar y después se enfrió lentamente.

30 35 También son conocidos procedimientos basados en el crecimiento epitaxial del grafeno a partir de la fase gaseosa sobre sustratos compuestos por metales, aleaciones y fases intermetálicas con estructuras mono- o policristalinas. El transporte de carbono en la capa de grafeno con frecuencia utiliza la variable solubilidad del carbono, decreciente con la temperatura, en la matriz formadora de estado sólido.

40 45 50 55 Se conoce a partir de la descripción de patente nº US 2011/0108609 un procedimiento de fabricación del grafeno en el que una capa que incluye níquel (Ni) o una aleación basada en el níquel que contiene por lo menos un metal del grupo que comprende cobre (Cu), hierro (Fe), oro (Au) y platino (Pt) se satura con carbono. Las aleaciones basadas en níquel contienen entre 5% y 30% de átomos de Ni. La función de los aditivos de la aleación es limitar la solubilidad del carbono en Ni. La capa de catalizador se aplica en el procedimiento de evaporación a un sustrato de silicio recubierto de sílice (SiO₂/Si). Pueden obtenerse capas de catalizador apiladas mediante pulverización, evaporación o el procedimiento CVD, o apilando de manera alterna películas delgadas de metal, seguido del recocido. El grosor de las capas varía entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1.000 nm. Con el fin de producir una capa de grafeno, se suministran hidrocarburos a la cámara de procesamiento que contiene una capa de catalizador previamente aplicada. El argón también puede ser suministrado con los hidrocarburos en forma de gas portador. La proporción de la mezcla que contiene un gas portador de carbono (habitualmente acetileno) y argón es de 1:40. Durante la formación de la capa de grafeno, la temperatura del sustrato puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre 650°C y 750°C. La capa de grafeno se produce como resultado de la solubilidad variable del carbono en el material catalítico del sustrato.

60 65 Se conoce a partir de la descripción de patente nº US 2009/0155561 es un procedimiento que comprende aplicar un material de carbono directamente sobre una capa de catalizador que, como resultado del tratamiento térmico, se somete a descomposición térmica, convirtiéndose de esta manera en una fuente de átomos de carbono para infiltrar la capa de catalizador. El material carbonáceo que cubre la capa de catalizador puede ser un polímero aplicado en la superficie utilizando una diversidad de procedimientos de recubrimiento o inmersión u otras técnicas con el fin de crear una capa uniforme. El grosor de la lámina de grafeno producida de esta manera puede controlarse mediante el peso molecular y la cantidad de polímero aplicado. La etapa siguiente implica el tratamiento térmico en una atmósfera inerte o reductora con el fin de conseguir la descomposición térmica del polímero. Alternativamente a la aplicación de un material carbonáceo sobre la superficie de la capa de catalizador, la capa de catalizador puede ponerse en contacto directamente con una fuente de carbono gaseoso que, según la reivindicación de la patente, puede incluir un compuesto de entre el grupo que comprende monóxido de carbono, etano, etileno, etanol, acetileno, propano, propileno, butano, butadieno, pentano, penteno, ciclopentadieno, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno y

las combinaciones de los mismos. Los átomos de carbono infiltran la capa de catalizado hasta alcanzar el límite de solubilidad, que es el momento en el que se produce la nucleación del grafeno y el grafeno crece formando láminas individuales de grafeno. Un elemento significativo de los procedimientos es el procedimiento de enfriamiento. Las capas de catalizador pueden presentar una estructura monocristalina y comprender un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr o aleaciones que contienen por lo menos uno de los metales anteriormente indicados. Debido a que la capa de catalizador es monocristalina, resuelve el problema de los defectos que aparecen en los catalizadores policristalinos. La capa de catalizador puede utilizarse por sí sola o, tal como en otros procedimientos, aplicarse sobre un sustrato de silicio. El procedimiento resulta adecuado para producir entre 1 y aproximadamente 300 capas, midiendo cada capa individual entre aproximadamente 1 mm y aproximadamente 1.000 mm.

Todavía otro procedimiento dado a conocer en la solicitud de patente nº US 2010/0255984 implica el procedimiento de carbonización de rutenio (Ru) en forma de sustrato mono- o policristalino depositado epitaxialmente con un plano (0001) que presenta una estructura cristalina hexagonal correspondiente a la del grafeno emergente. Según el procedimiento, el sustrato se calienta hasta una temperatura de aproximadamente 0,5 Ttop., bajo presión reducida, mantenida a dicha temperatura durante entre varios y varias docenas de segundos, y después se somete a recocido en una atmósfera de etileno a 10^{-5} mbar, y después el Ru se enfría a una temperatura de entre 0,3 y 0,4 Ttop. a una velocidad de 20°C/min. o menos.

La descripción de patente nº US 2011/0033688 da a conocer el procedimiento de crecimiento del grafeno a partir de una fase gaseosa que contiene acetileno o metano con argón (como gas portador). De manera similar a los procedimientos informados anteriormente, el catalizador es una capa delgada de metal, incluyendo los metales adecuados, níquel, cobalto, hierro, cobre o aleaciones metálicas (por ejemplo hierro-níquel y níquel-cromo) aplicados en el sustrato. La capa de catalizador presenta una estructura policristalina orientada con granos de gran tamaño, de aproximadamente 10 μ m de tamaño. El procedimiento implica la etapa de calentar el sustrato a una temperatura de entre 800°C y 900°C en una atmósfera rica en carbono a una presión de entre 5 y 150 mbar, seguido del enfriamiento repentino. El enfriamiento se lleva a cabo con un gas inerte, hasta una temperatura de 700°C o inferior.

Se conoce a partir de la descripción de patente nº EP 2 392 547 es un procedimiento basado en el crecimiento del grafeno a partir de la fase gaseosa sobre un sustrato de SiC (carburo de silicio), caracterizado por que el procedimiento de sublimación del silicio a partir del sustrato se controla con el flujo de un gas inerte, argón (o un gas no inerte) a través del reactor epitaxial. El caudal del gas inerte está comprendido entre 6 l/min. (o menos) y 70 l/min., a una presión de 10^{-4} mbar. El sustrato se calienta a más de 1.100°C durante el procedimiento. Antes de la epitaxia se lleva cabo una etapa de grabado en la atmósfera de gas que contiene hidrógeno. También puede contener adicionalmente propano, silano o mezclas de los mismos, u otros hidrocarburos. El procedimiento se lleva a cabo a diversas temperaturas comprendidas en el intervalo de entre 1.400°C y 2.000°C y a una presión de entre 10 y 1.000 mbar.

La descripción de patente nº US 2011/0206934 presenta un procedimiento para producir una estructura multicapa apropiada, constituyendo una de las capas una fuente de átomos de carbono. El sustrato está compuesto por silicio recubierto de sílice, al que se aplica carbono amorfó mediante pulverización iónica y después se hidrogena. Alternativamente, la capa comprende una aleación de metal-carbono que contiene por lo menos 50 por ciento de átomos de carbono y presenta un grosor en el intervalo de entre 0,5 nm y 50 nm. Como siguiente etapa, se aplica una segunda capa compuesta de un metal (Co, Cu, Fe, Ir, Mo, Ni, Pd, Pt, Ru o aleaciones de los mismos), de un grosor de entre 10 y 1.000 nm, por ejemplo utilizando el procedimiento PVD. A continuación, la estructura multicapa se somete a recocido a una temperatura de entre 550°C y 1.400°C en la atmósfera de Ar/H₂ y N₂/H₂, N₂, Ar, He o en un vacío. De esta manera, el carbono infiltrá la capa de metal, conduciendo a la deposición de grafeno.

D. Geng et al., en su publicación titulada "Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface", Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 109, nº 21, 22 de mayo de 2012 (2012-05-22), páginas 7992 a 7996, XP055064478, ISSN: 0027-8424, DOI: 10.1073/pnas.1200339109, y D. Geng et al., "Supporting Information: Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface", Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 109, nº 21, 16 de abril de 2012 (2012-04-16), XP055104332, ISSN: 0027-8424, DOI: 10.1073/pnas.1200339109, en la fig. 2 y en la sección "Métodos" e "Información complementaria", enseñan un procedimiento para producir una capa de grafeno a partir de una matriz de metal líquido (cobre) sobre un sustrato sólido de metal (tungsteno), en la que una placa multicapa que contiene como matriz formadora de grafeno una capa externa compuesta de un metal (cobre) con un punto de fusión de 1.085°C que se encuentra comprendido en el intervalo de entre 1.051°C y 1.150°C, y como sustrato de soporte, una capa realizada en metal de transición (tungsteno) con un punto de fusión de 3.410°C, que se encuentra comprendida en el intervalo de entre 1.151°C y 3.410°C, se somete a tratamiento térmico en las etapas siguientes:

- calentar la placa hasta una temperatura de 1.120°C que es 0,5°C a 50°C superior al punto de fusión de la matriz formadora (cobre),
- recocido, a una temperatura constante durante un periodo de 1.800 segundos y suministrar metano e

hidrógeno durante 1.080 segundos,

- enfriar hasta la temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 25°C/min.

5 A su vez, el artículo de P. Kula et al., "The growth of a polycrystalline graphene from a liquid phase", Nanotech Conference & Expo 2013: An Interdisciplinary Integrative Forum on Nanotechnology, Microtechnology, Biotechnology and Clean Technology; Washington, DC, Estados Unidos, 12 a 16 de mayo, 2013, CRS Press, Boca Raton, FLA, USA, vol. 1, 12 de mayo de 2013 (2013-05-12), 16 de mayo de 2013 (2013-05-16), páginas 210 a 212, XP008167821, ISBN: 978-1-4822-0579-4 da a conocer el procedimiento de producción de grafeno a partir de metal líquido utilizando la mezcla de acetileno, etileno e hidrógeno como medio de cementación en el intervalo de temperatura de entre 1.200°C y 1.250°C.

10 La placa monolítica de cobre-níquel se utilizó como sustrato para la deposición de grafeno. Sin embargo, dicho procedimiento limita la capacidad de transferir carbono y, de esta manera, impide su dosificación precisa.

15 **Naturaleza de la invención**

20 La esencia del procedimiento de producción de grafeno según la presente invención consiste en que se calienta una placa multicapa que contiene, como matriz formadora de grafeno, una capa externa compuesta por un metal o de una aleación metálica con un punto de fusión comprendido en el intervalo de entre 1.051°C y 1.150°C y, como sustrato, entre 1 y 5 capas realizadas en metales de transición y/o aleaciones de los mismos y/o metaloides y/o soluciones de los mismos y compuestos con puntos de fusión comprendidos en el intervalo de entre 1.151°C y 3.410°C, como primera etapa, hasta que la placa alcanza una temperatura que es 0,5°C a 50°C más alta que el punto de fusión de la matriz formadora. En este punto, como segunda etapa, la placa se somete a recocido a una temperatura constante o variable del mismo intervalo durante un periodo de entre 60 y 600 segundos, con un suministro concurrente de gases a la atmósfera (acetileno hasta una presión parcial de entre 0 y 4 hPa; etileno hasta una presión parcial de entre 0 y 4 hPa e hidrógeno hasta una presión parcial de entre 0 y 2 hPa), durante 10 a 300 segundos. A continuación, como tercera etapa, se enfriá la placa manteniendo una velocidad de enfriamiento de entre 0,1°C/min. y 2°C/min. dentro del intervalo de temperatura de 1.200°C a 1.050°C, en el que se llevan a cabo unas etapas consecutivas de calentamiento, recocido y enfriamiento en la atmósfera de argón puro a una presión parcial constante de entre 1 hPa y 1.100 hPa.

30 Ventajosamente, la capa metálica externa está realizada en cobre.

35 También resulta ventajoso que la capa externa formadora de grafeno compuesta por un metal o de una aleación metálica presente un grosor de entre 500 y 500.000 nm.

40 Además, resulta ventajoso que los metales de transición se seleccionen de entre el grupo que comprende platino, paladio y níquel.

45 También resulta ventajoso que los metaloides o los compuestos de los mismos se seleccionen de entre silicio o cuarzo.

50 En particular, resulta ventajoso que la placa de platino, que presenta un grosor de por lo menos 0,2 mm recubierta mediante electrolisis en una cara con una capa de cobre de 0,2 mm de grosor, se introduzca en la cámara de un horno de vacío, y en este punto, tras extraer el aire de la cámara hasta un nivel de vacío de 10^{-3} hPa, se suministra argón a la cámara del horno de manera que se mantenga la presión parcial de argón durante todo el procedimiento al nivel de 20 hPa, y simultáneamente al inicio del suministro de argón, se inicia el procedimiento de calentamiento de la placa y se continúa hasta que la placa alcanza 1.100°C, y la temperatura de la placa se estabiliza a este nivel durante 2,5 min. con acetileno, etileno, hidrógeno y argón suministrado adicionalmente en la cámara del horno durante 60 segundos durante el periodo de mantenimiento de temperatura constante hasta que la presión parcial alcanza 28 hPa, seguido del enfriamiento de la placa a una velocidad de 1°C/min. hasta 1.075°C, y en este punto se continúa con un enfriamiento rápido incontrolado hasta la temperatura ambiente en la cámara del horno.

55 En particular, de manera similar resulta ventajoso recubrir una placa de molibdeno con un grosor de 4,5 mm y dimensiones de 50x50 mm mediante pulverización magnetrónica con una capa de 40 µm de grosor de níquel, seguido de una capa de 1,5 mm de grosor de cobre; se introduce en la cámara de un horno de vacío, momento en el que, tras extraer el aire de la cámara hasta un nivel de vacío de 10^{-3} hPa, se introduce argón en la cámara del horno de manera que se mantenga la presión parcial de argón durante todo el procedimiento al nivel de 1.100 hPa, iniciando en este momento el procedimiento de calentamiento de la placa, que se continúa hasta que la placa alcanza 1.100°C y estabilizando a continuación la temperatura de la placa en este nivel durante 10 minutos, con suministro adicional de hidrógeno a la cámara del horno durante 120 segundos durante el periodo de calentamiento hasta la temperatura final, hasta alcanzar la presión parcial de 60 hPa. A continuación, se enfriá la placa a una velocidad de 0,2°C/min. hasta 1.050°C, punto en el que se continúa con un enfriamiento incontrolado de la cámara del horno hasta la temperatura ambiente.

En particular, también resulta ventajoso que la placa de vidrio de cuarzo, que presenta un grosor de por lo menos 0,8 mm y se encuentra recubierta con una capa de 300 nm de grosor de silicio y una capa de 1.000 nm de grosor de cobre, se introduzca en la cámara de un horno de vacío, momento en el que, tras eliminar el aire de la cámara hasta el nivel de vacío de 10^{-3} hPa, se introduce argón en la cámara del horno de manera que se mantenga la presión parcial de argón durante todo el procedimiento al nivel de 50 hPa. A continuación, tras 5 minutos, se inicia el procedimiento de calentamiento de la placa y se continúa con el mismo hasta que la placa alcanza 1.090°C y se estabiliza la temperatura de la placa en este nivel durante 5 minutos, introduciendo gases adicionales en la cámara del horno durante 20 segundos durante el periodo de mantenimiento de temperatura constante, incluyendo acetileno (hasta alcanzar la presión parcial de 2 hPa de etileno), hasta alcanzar la presión parcial de 2 hPa, e hidrógeno (hasta alcanzar la presión parcial de 1 hPa). A continuación la placa se enfriá a una velocidad de 0,2°C/min. hasta 1.075°C, punto en el que se continúa con un enfriamiento incontrolado de la cámara del horno hasta la temperatura ambiente.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describe la invención con mayor detalle conjuntamente con los ejemplos y un dibujo en el que las figuras individuales ilustran:

Figura 1: sección transversal de la estructura de una placa multicapa que contiene una matriz formadora de grafeno en forma de una capa externa que consiste de un metal o una aleación de metales y una capa de sustrato de soporte, y

Figura 2: diagrama que ilustra las etapas consecutivas del procedimiento térmico y de suministro de gases.

Ejemplo 1

Una placa de platino, de 0,3 mm de grosor y dimensiones de 10x40 mm, se recubrió mediante electrolisis sobre una cara con una capa de cobre de 0,2 mm de grosor. La placa de dos capas preparada de esta manera se introdujo en la cámara de un horno de vacío. A continuación, se extrajo el aire de la cámara hasta alcanzar un nivel de vacío de 10^{-3} hPa. En la etapa siguiente, se introdujo argón en la cámara del horno manteniendo una presión parcial de argón al nivel de 20 hPa durante todo el procedimiento. Simultáneamente al suministro de argón a la cámara, se inició el procedimiento de calentamiento de la placa y se mantuvo hasta alcanzar la temperatura de la misma 1.100°C. En este punto se estabilizó la temperatura de la placa en este nivel durante 2,5 min. Mientras se mantenía la temperatura a un nivel constante, se introdujeron adicionalmente acetileno, etileno, hidrógeno y argón en la cámara del horno durante 60 segundos, hasta alcanzar una presión parcial de 28 hPa. A continuación se inició el procedimiento de enfriamiento de la placa, a una velocidad de 1°C/min., hasta la temperatura de 1.075°C, seguido del enfriamiento incontrolado rápido hasta la temperatura ambiente en la cámara del horno. Finalmente se identificó sobre la superficie de cobre una monocapa policristalina de grafeno con un tamaño de grano de entre 100 y 120 µm. Se adhirió una película de metacrilato de polimetilo a la superficie de la placa y se eliminó selectivamente el cobre del espacio entre el platino y el PMTM, produciendo una lámina de grafeno policristalino de dimensiones 10x40 mm.

Ejemplo 2

Una placa de molibdeno, de 4,5 mm de grosor y dimensiones 50x50 mm, se recubrió mediante pulverización con magnetrón con una capa de 40 µm de grosor de níquel, seguido de una capa de 1,5 mm de grosor de cobre. La placa de tres capas preparada de esta manera se introdujo en la cámara de un horno de vacío. A continuación, se extrajo el aire de la cámara hasta alcanzar el nivel de vacío de 10^{-3} hPa. En la etapa siguiente, se introdujo argón en la cámara del horno hasta mantener la presión parcial de argón al nivel de 1.100 hPa durante todo el procedimiento. Simultáneamente se inició el procedimiento de calentamiento de la placa y se mantuvo hasta alcanzar la temperatura 1.100°C. En este punto se estabilizó la temperatura de la placa en este nivel durante 10 minutos. Durante el calentamiento hasta la temperatura, se introdujo hidrógeno adicional en la cámara del horno durante 120 segundos, hasta alcanzar la presión parcial de 60 hPa. A continuación se inició el procedimiento de enfriamiento de la placa, a una velocidad de 0,2°C/min., hasta la temperatura de 1.050°C, seguido del enfriamiento incontrolado rápido hasta la temperatura ambiente en la cámara del horno. Finalmente se identificó una monocapa policristalina de grafeno con un tamaño de grano de entre 100 y 120 µm sobre la superficie de cobre. Se adhirió una película de metacrilato de polimetilo a la superficie de la placa y se eliminó selectivamente el cobre del espacio entre el platino y el PMTM, produciendo una lámina de grafeno policristalino de dimensiones 40x40 mm.

Ejemplo 3

Una placa de vidrio de cuarzo, de 2 mm de grosor y dimensiones 15x40 mm, se recubrió mediante pulverización con magnetrón con una capa de 300 nm de grosor de silicio, seguido de una capa de 1.000 nm de grosor de cobre. La placa de tres capas preparada de esta manera se introdujo en la cámara de un horno de vacío. A continuación, se extrajo el aire de la cámara hasta alcanzar el nivel de vacío de 10^{-3} hPa. En la etapa siguiente, se introdujo argón en la cámara del horno para mantener la presión parcial de argón al nivel de 50 hPa durante todo el procedimiento. Tras 5 minutos, se inició el procedimiento de calentamiento de la placa y se mantuvo hasta alcanzar la temperatura

de 1.090°C. En este punto se estabilizó la temperatura de la placa en este nivel durante 5 minutos. Mientras se mantenía la temperatura en un nivel constante, se introdujeron gases adicionales en la cámara del horno durante 20 segundos: acetileno (hasta alcanzar la presión parcial de 2 hPa), etileno (hasta alcanzar la presión parcial de 2 hPa) e hidrógeno (hasta alcanzar la presión parcial de 1 hPa). A continuación, se inició el procedimiento de enfriamiento de la placa, a una velocidad de 0,2°C/min., hasta la temperatura de 1.075°C, seguido de un enfriamiento incontrolado rápido hasta la temperatura ambiente en la cámara del horno. Finalmente se identificó una monocapa policristalina de grafeno con un tamaño de grano de entre 200 y 220 μm sobre la superficie de cobre. Se adhirió una película de metacrilato de polimetilo a la superficie de la placa y se ejerció una presión plana sobre la placa para aplastar el sustrato de vidrio de cuarzo, seguido de la solubilización del cobre en ácido nítrico 1 N. En el procedimiento se obtuvo una lámina de grafeno policristalino de dimensiones 15x40 mm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una capa de grafeno a partir de una matriz de metal líquido sobre un sustrato cerámico o de metal sólido con la utilización de la mezcla de acetileno, etileno e hidrógeno como medio de cementación, caracterizado por que una placa multicapa que contiene, como matriz formadora de grafeno, una capa externa compuesta por un metal o una aleación de metales con un punto de fusión en el intervalo de 1.051°C y 1.150°C y, como sustrato de soporte, entre 1 y 5 capas realizadas en metales de transición y/o sus aleaciones y/o metaloides y/o sus soluciones y compuestos con puntos de fusión en el intervalo de 1.151°C a 3.410°C, se somete a un tratamiento térmico en las etapas siguientes:

10 - calentar la placa hasta que la placa alcance una temperatura que es entre 0,5°C y 50°C superior al punto de fusión de la matriz formadora,

15 - recocer, a una temperatura constante o variable a partir del intervalo de temperaturas, durante un periodo entre 60 y 600 segundos, suministrando simultáneamente a la atmósfera acetileno a una presión parcial de entre 0 y 4 hPa, etileno a una presión parcial de entre 0 y 4 hPa e hidrógeno a una presión parcial de entre 0 y 2 hPa durante un periodo entre 10 y 300 segundos,

20 - enfriar, de manera controlada parcialmente, con la velocidad de enfriamiento mantenida entre 0,1 y 2°C/min. en el intervalo de temperaturas de 1.200°C y 1.050°C, en el que se llevan a cabo etapas consecutivas de calentar, recocer y enfriar en la atmósfera de argón puro a una presión parcial constante que varía de 1 hPa a 1.100 hPa.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de metal externa está realizada en cobre.

30 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la capa externa formadora de grafeno de metal o aleación de metales es de un grosor de entre 500 y 500.000 nm.

35 4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que se utilizan como metales de transición el platino y/o el molibdeno y/o el paladio y/o el níquel.

40 5. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que se utiliza el silicio o el cuarzo como los metaloides o sus compuestos.

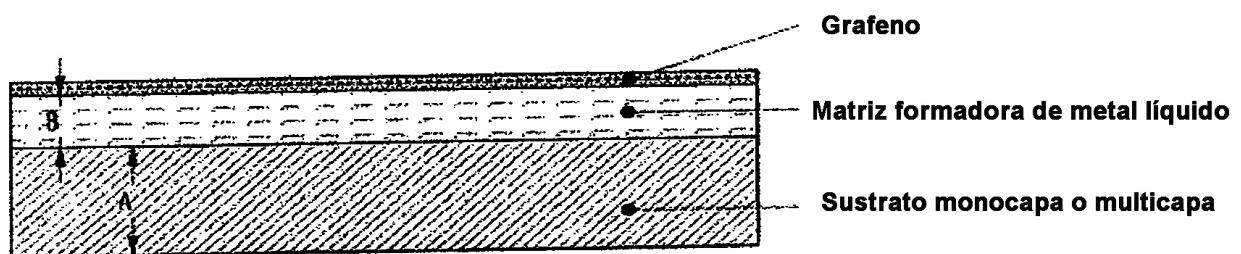
45 6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la placa de platino, que es de un grosor de por lo menos 0,2 mm y recubierta mediante electrolisis sobre un lado con una capa de cobre de un grosor de 0,2 mm, se dispone en la cámara de un horno de vacío, punto en el que, tras extraer aire de la cámara al nivel de vacío de 10^{-3} hPa, se suministra argón en la cámara de horno de manera que se mantenga la presión parcial de argón durante todo el proceso al nivel de 20 hPa, siendo así iniciado simultáneamente al inicio del suministro de argón, el proceso de calentamiento de la placa y continuado hasta que la placa alcance 1.100°C y la temperatura de la placa se estabilice en este nivel durante 2,5 min, con acetileno, etileno, hidrógeno y argón suministrados adicionalmente en la cámara de horno durante 60 segundos durante el periodo de mantenimiento de temperatura constante hasta que la presión parcial alcance 28 hPa, seguido del enfriamiento de la placa a una velocidad de 1°C/min hasta 1.075°C, punto en el que continúa un enfriamiento incontrolado rápido en la cámara de horno hasta la temperatura ambiente.

50 7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que una placa de molibdeno con un grosor de 4,5 mm y unas dimensiones de 50x50 mm se recubre mediante pulverización magnetrónica con una capa de un grosor de 40 µm de níquel y a continuación una capa de un grosor de 1,5 mm de cobre y se dispone en la cámara de un horno de vacío, punto en el que, tras extraer aire de la cámara al nivel de vacío de 10^{-3} hPa, se suministra argón en la cámara de horno de manera que se mantenga la presión parcial de argón durante todo el proceso al nivel de 1.100 hPa, siendo así iniciado al mismo tiempo el proceso de calentamiento de placa y continuado hasta que la placa alcance 1.100°C y a continuación se estabilice la temperatura de la placa a este nivel durante 10 minutos, con hidrógeno adicional suministrado en la cámara de horno durante 120 segundos durante el periodo de calentamiento hasta la temperatura hasta alcanzar la presión parcial de 60 hPa, seguido del enfriamiento de la placa a una velocidad de 0,2°C/min hasta 1.050°C, punto en el que continúa el enfriamiento incontrolado rápido en la cámara de horno hasta la temperatura ambiente.

60 8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que una placa de vidrio de cuarzo, que es de un grosor de por lo menos 0,8 mm y recubierta con una capa de un grosor de 300 nm de silicio y una capa de un grosor de 1.000 nm de cobre, se dispone en la cámara de un horno de vacío, punto en el que, tras extraer aire de la cámara al nivel de vacío de 10^{-3} hPa, se suministra argón en la cámara de horno de manera que se mantenga la presión parcial de argón durante todo el proceso al nivel de 50 hPa, siendo así iniciado tras 5 minutos el proceso de calentamiento de placa y continuado hasta que la placa alcance 1.090°C y se estabilice la temperatura de la misma a este nivel durante 5 minutos, con unos gases adicionales suministrados en la cámara de horno durante 20 segundos durante el periodo de mantenimiento de temperatura constante: acetileno -hasta alcanzar la presión parcial de 2 hPa, etileno -hasta alcanzar la presión parcial de 2 hPa e hidrógeno -hasta alcanzar la presión parcial de

ES 2 589 793 T3

1 hPa, seguido del enfriamiento de la placa a una velocidad de 0,2°C/min hasta 1.075°C, punto en el que continúa en la cámara de horno un enfriamiento incontrolado rápido hasta la temperatura ambiente.



A - grosor de la matriz formadora de metal líquido

B - grosor del sustrato monocapa o multicapa

Fig. 1

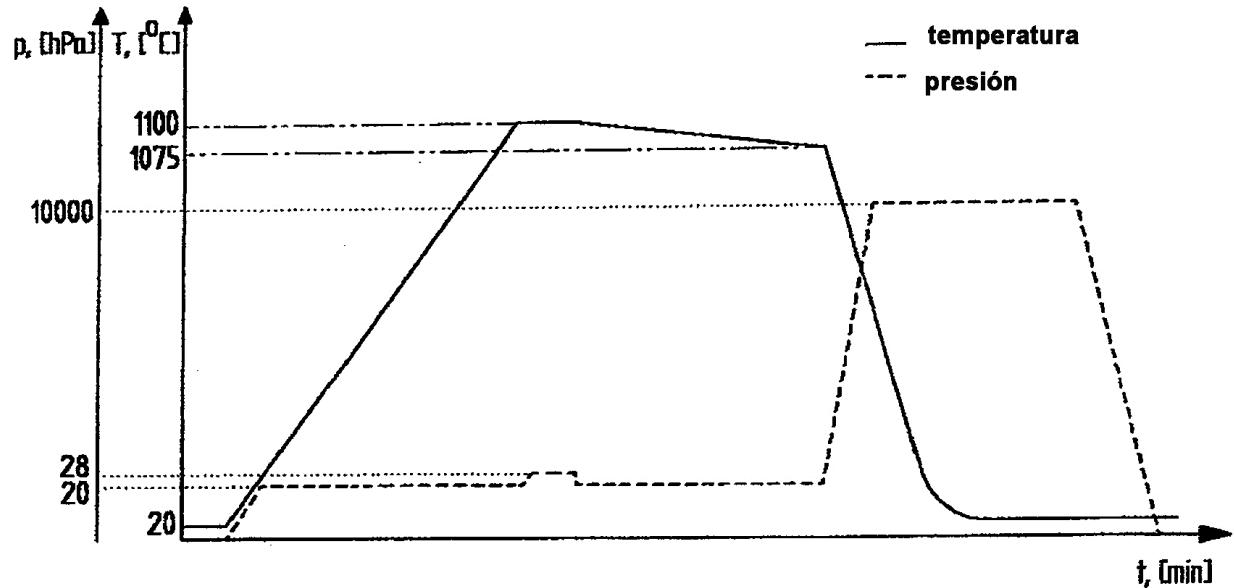


Fig. 2