

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 383**

51 Int. Cl.:

C23C 16/26 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2013 PCT/EP2013/072653**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14067972**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2013 E 13788922 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2912209**

54 Título: **Recubrimientos anticorrosivos**

30 Prioridad:

29.10.2012 GB 201219417

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

10.04.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF ULSTER (100.0%)
Cromore Road Coleraine
County Londonderry BT52 1SA, GB**

72 Inventor/es:

PAPAKONSTANTINO, PAGONA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Nuria

ES 2 608 383 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

Recubrimientos anticorrosivos

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a recubrimientos protectores, específicamente a recubrimientos de grafeno adulterado con silicio protectores para su uso en metales, su producción y usos. La invención también se refiere a un procedimiento de inhibición de la corrosión que comprende la formación de dichos recubrimientos y el uso de dichos recubrimientos en la inhibición de la corrosión, particularmente en la reducción de la corrosión oxidativa.

ANTECEDENTES

15 El desarrollo de sistemas de protección activa frente a la corrosión para sustratos metálicos es un asunto de importancia primordial para muchas aplicaciones industriales. El uso de metales refinados está generalizado, pero dichos metales con frecuencia pueden ser químicamente reactivos, lo que limita su uso o lo que requiere recubrimientos protectores. La protección de la superficie de dichos metales ha evolucionado en una industria significativa.

20 La corrosión de los metales es un proceso destructivo significativo que da como resultado enormes pérdidas económicas, especialmente en las industrias aeroespacial, del automóvil y del petróleo. Está en marcha un intenso esfuerzo para encontrar recubrimientos que inhiban el proceso de corrosión de los metales, un problema que les cuesta a las industrias de los EE. UU. más de 200 mil millones de dólares al año.

25 Los enfoques convencionales para proteger las superficies de metal pueden incluir recubrimientos orgánicos, pinturas, barnices, recubrimientos de polímero, formación de capas de óxido, anodización, modificación química, tal como la formación de capas de tiol y/o sulfato, y recubrimiento, por ejemplo, por medio de electroplastia, con otros metales o aleaciones. Dichos enfoques convencionales adolecen de una variedad de limitaciones, tales como la susceptibilidad a daños por el calor, la necesidad de obtener recubrimientos gruesos, el coste, la formación de productos de desecho, etc. De esta manera, existe la necesidad de abordar los problemas mencionados anteriormente y otras deficiencias asociadas con los recubrimientos y metales tradicionales.

35 Se puede inhibir o controlar la corrosión introduciendo una capa protectora estable fabricada de metales inertes, polímeros conductores o incluso monocapas basadas en tiol entre un metal y un entorno corrosivo. Sin embargo, estos recubrimientos protectores tienen sus limitaciones.

40 Las monocapas autoensambladas tioladas (SAM) únicamente se pueden ensamblar sobre algunos metales (por ejemplo, oro y cobre) y no resisten temperaturas más altas de ~100 °C. Los recubrimientos poliméricos son relativamente gruesos y pueden cambiar significativamente las propiedades físicas del material subyacente. Los recubrimientos de sol-gel o polímero se aplican normalmente sobre la superficie de metal, proporcionando una barrera para la permeación de especies corrosivas. Sin embargo, si la barrera está dañada y los agentes corrosivos penetran en la superficie de metal, el sistema de recubrimiento no puede detener el proceso de corrosión.

45 En la actualidad, los recubrimientos anticorrosivos más eficaces para la protección activa de metales son los sistemas que contienen cromato. Sin embargo, se conoce bien este producto por ser tóxico y cancerígeno y ahora está prohibido en los productos finales y altamente regulado en líneas industriales mediante directivas de la Comunidad Europea (VUH y RoHS).

50 Por lo tanto, ha existido una extensa búsqueda de tratamientos anticorrosivos ecológicos y seguros para los seres humanos. Estos recubrimientos inteligentes deben poder hacer frente a los cambios de pH locales en el área corrosiva, pero también poder prevenir las interacciones de las especies corrosivas, tales como agua, iones de cloro y/u oxígeno, con la superficie de metal.

55 El grafeno, una monocapa atómica única de grafito, tiene propiedades que están bien adaptadas a los recubrimientos que inhiben la corrosión en aplicaciones tales como en componentes microelectrónicos (por ejemplo, interconexiones, componentes de aeronaves y dispositivos implantables). El grafeno es químicamente inerte, estable en atmósfera ambiente hasta 400 °C y se puede hacer crecer en la escala indicadora y transferir mecánicamente sobre superficies arbitrarias. Las películas de grafeno de capa única y las películas que consisten en unas pocas capas de grafeno tienen buena transparencia, por tanto, los recubrimientos de grafeno delgados, por ejemplo, que tienen hasta 4 capas de grafeno, no afectan significativamente a las propiedades ópticas del metal subyacente.

65 Recientemente, Bunch *et al.* [Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets, *Nano Lett.* 2008, 8, 2458-2462] han mostrado que las películas de grafeno atómicas únicas son impermeables a las moléculas de gas. Chen *et al.* [Chen, S.; Brown, L.; Levendorf, M.; Cai, W.; Ju, S. Y.; Edgeworth, J.; Li, X.; Magnuson, C. W.; Velamkanni, A.; Piner, R. D. "Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy" *ACS Nano* 2011, 5, 1321-1327] han

demostrado que el grafeno puede inhibir la oxidación del metal de cobre subyacente. Prasai *et al.* [Prasai, D.; Tuberquia, J.C.; Harl, R. R.; Jennings J.K.; Bolotin, K. I.; "Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating" ACS Nano, 2012, 6, 1102-1108] han demostrado que las películas de grafeno pueden servir como recubrimientos que inhiben la corrosión. El documento US 2011/0151278 divulga medios/dispositivos magnéticos que tienen un recubrimiento exterior de grafeno, mientras que el documento US 2010/0203340 se dirige a recubrimientos de carbono protectores, en concreto, recubrimientos de grafeno protectores.

Sin embargo, la tecnología de recubrimiento de grafeno existente tiene inconvenientes. Por ejemplo, los procedimientos de crecimiento y/o transferencia de grafeno inevitablemente dan como resultado picaduras, defectos o grietas en la película. Esto provoca problemas con la corrosión, por ejemplo, corrosión oxidativa, en los bordes, defectos y/o contornos de grano. Por ejemplo, el sustrato de metal se corroe bajo el recubrimiento en los puntos donde existen picaduras en la película de grafeno. Hasta ahora, los esfuerzos para resolver estos problemas se han concentrado en las mejoras en las técnicas de crecimiento y técnicas de transferencia.

Además, existe la necesidad de obtener recubrimientos protectores que puedan ser más gruesos que unas pocas capas, manteniendo al mismo tiempo una transparencia excelente.

Para las aplicaciones en dispositivos magnéticos, existe la necesidad de reducir el grosor de los recubrimientos protectores actuales a menos de 1 nm de grosor, manteniendo al mismo tiempo la resistencia mecánica global y su protección frente a la corrosión, a fin de incrementar la densidad de grabación magnética.

La adulteración con silicio tiene el potencial que se va a usar como un procedimiento eficaz para abrir la brecha de banda del grafeno. Químicamente, el grafeno adulterado con silicio da como resultado una brecha energética tan grande como de 2 eV de acuerdo con los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (TFD). (Azadeh M.S.S.; Kokabi A.; Hosseini M.; Fardmanesh M.; "Opening in the Proposed Structure of Silicon Doped Graphene", Micro Nano Lett. 2011, 582-585).

Los estudios de modelización indican que el grafeno adulterado con Si tiene el potencial de detectar o reducir los óxidos de nitrógeno perjudiciales. Mientras que la adsorción de las tres moléculas de óxido de nitrógeno sobre grafeno prístino es muy débil, la adulteración con Si potencia la interacción de estas moléculas con la lámina de grafeno (Chen Y.; Gao B.; Zhao J. X.; Cai Q.H.; Fu H.G.; "Si-doped graphene: an ideal sensor for NO- or NO2-detection and metal-free catalyst for N2O-reducti" J Mol. Model. 2012, 18, 2043-2054).

La adulteración con Si también tiene el potencial de incrementar la fotoluminiscencia del grafeno (Lounis S.D.; Siegel D.A.; Broesler R.; Hwang C.G.; Haller E.E.; Lanzara A. "Resonant photoluminescent charging of epitaxial graphene", Appl. Phys. Lett. 2010,96, 151913).

La presente invención proporciona un recubrimiento de grafeno adulterado con silicio con inhibición de la corrosión, transparencia y/o propiedades de barrera de gas potenciadas. Los recubrimientos de la presente invención también presentan propiedades de autoreparación. La formación de una capa de pasivación, que llena los poros presentes en las películas, da lugar a mejoras en la resistencia a la corrosión. La adulteración con silicio también mejora la transparencia y, por lo tanto, permite la formación de capas más gruesas en las que es importante la protección con un recubrimiento transparente.

Una ventaja potencial adicional del recubrimiento de grafeno adulterado con Si es una potenciación de la bio y hemocompatibilidad. Esto no se ha demostrado previamente en el grafeno, aunque se ha observado una ventaja para el carbono tipo diamante, DLC, adulterado con Si (Okpalugo T.I.T.; Ogwu A.A.; Maguire P.D.; McLaughlin J.A.D. "Platelet adhesion on silicon modified hydrogenated amorphous carbon films". Biomaterials 2004;25, 239.)

El grafeno adulterado con silicio ofrece una combinación única de propiedades que son ideales para el recubrimiento que inhibe la corrosión en aplicaciones tales como en componentes microelectrónicos. Por ejemplo, se podría usar en las interconexiones de cobre en los chips de ordenador, dispositivos médicos implantables, equipos de alta tecnología (aeroespacial, automóviles superdeportivos, y así sucesivamente) o artículos de diseño, donde el insignificante tamaño y peso del grafeno adulterado con silicio y la transparencia mejorada son altamente deseables.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al desarrollo de nuevos materiales de recubrimiento, a los sustratos de metal que comprenden dichos recubrimientos y a los procedimientos para su preparación y uso.

Vista desde un primer aspecto, de esta manera, la invención proporciona un recubrimiento que comprende y opcionalmente que consiste en capas de grafeno adulterado con silicio en el que el grafeno está en forma de nanoláminas de grafeno (como se define en el presente documento) alineadas horizontalmente con respecto a un sustrato. Preferentemente, los recubrimientos de la invención comprenden nanoláminas de grafeno que tienen una morfología plana.

En un aspecto de la invención, los recubrimientos pueden comprender o consistir en una capa de grafeno adulterado con silicio monoatómica única o pueden comprender más de una capa de nanoláminas de grafeno adulterado con silicio. Preferentemente, el número de capas puede estar en el intervalo de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 5 capas. Lo más preferentemente, los recubrimientos pueden comprender de 1 a 3 capas, por ejemplo, 2 capas.

Los recubrimientos de la invención tienen preferentemente un grosor de capa única en el intervalo de 0,31 a 0,35 nm, preferentemente de 0,33 a 0,34 nm, más preferentemente de aproximadamente 0,335 nm.

El grosor total del recubrimiento puede estar en el intervalo de 0,3 a 3,5 nm, por ejemplo, de 0,33 a 3,40 nm, preferentemente de 0,335 nm a 3,35 nm. Preferentemente, el grosor total del recubrimiento puede estar en el intervalo de 0,335 a 1,7 nm. Más preferentemente, el grosor total del recubrimiento puede ser de menos de 1 nm, por ejemplo, de 0,3 a 0,9 nm, preferentemente de 0,3 a 0,7 nm, por ejemplo, de 0,33 a 0,67 nm.

Preferentemente, los recubrimientos de la invención comprenden de un 1 a un 60 % at. de Si. Más preferentemente, los recubrimientos comprenden de un 10 a un 30 % at. de Si. Los recubrimientos de la invención pueden comprender un segundo adulterante de heteroátomo no metálico, que no sea oxígeno. Preferentemente, dicho segundo adulterante puede ser nitrógeno. Preferentemente, dicho adulterante de silicio se incorpora en la red cristalina del grafeno. Si un segundo adulterante de heteroátomo está presente, es preferente si este se incorpora en la red cristalina del grafeno. Es más preferente si ambos de dicho adulterante de silicio y dicho segundo adulterante se incorporan en la red cristalina del grafeno.

Preferentemente, los recubrimientos de la invención están exentos de metal.

Los recubrimientos de la invención pueden cubrir al menos un 50 %, preferentemente al menos un 80 %, más preferentemente al menos un 95 % del área de superficie del sustrato. Lo más preferentemente se recubre al menos un 99 % del área de superficie del metal. Es particularmente preferente si el recubrimiento cubre esencialmente toda la superficie del metal excepto las picaduras y grietas. Preferentemente, dicho sustrato puede ser un sustrato de metal. Es preferente si el sustrato se selecciona del grupo que consiste en Al, aleaciones de aluminio (por ejemplo, Al-Mg), Cu, Ni, Co, Fe, Ti, acero, aleaciones de magnesio y aleaciones de metal.

Los recubrimientos de grafeno adulterado con Si de la invención pueden tener una resistencia de transferencia de carga más alta que la de los recubrimientos de grafeno puro. Se espera que la incorporación de silicio induzca i) una densidad de corriente de corrosión más baja y un potencial de corrosión más positivo y ii) un incremento del módulo de impedancia electroquímica y transferencia de carga en comparación con el recubrimiento de grafeno no adulterado (véase, por ejemplo, la figura 4).

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un metal recubierto en el que al menos una porción de la superficie de metal comprende un recubrimiento de grafeno adulterado con silicio como se define en el presente documento. Preferentemente, se recubre al menos un 50 %, preferentemente al menos un 80 %, más preferentemente al menos un 95 % de la superficie del metal. Lo más preferentemente se recubre al menos un 99 % del área de superficie del metal. Es particularmente preferente si el recubrimiento cubre esencialmente toda la superficie del metal excepto las picaduras y grietas. Preferentemente el metal se selecciona del grupo que consiste en Al, aleaciones de aluminio (por ejemplo, Al-Mg), Cu, Ni, Co, Fe, Ti, acero, aleaciones de magnesio y aleaciones de metal.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la producción de un recubrimiento de grafeno adulterado con silicio como se define en el presente documento, que comprende un procedimiento de depósito químico en fase vapor (CVD térmico o CVD potenciado por plasma de microondas) de "una etapa" o de "dos etapas", es decir, el crecimiento de grafeno mediante CVD seguido de funcionalización posterior al crecimiento del grafeno con Si. En el procedimiento de "una etapa", se puede obtener grafeno adulterado con Si a través de depósito directo. En el procedimiento de "dos etapas", se puede hacer crecer una capa de grafeno como una primera etapa seguido de adulteración con silicio mediante, por ejemplo, tratamiento con plasma. Es un aspecto de la invención que el procedimiento de "una etapa" para la producción de los recubrimientos de grafeno adulterado con silicio definidos en el presente documento pueda producir simultáneamente fases de SiC, o recubrimientos de grafeno adulterado con Si y SiC mixtos. Preferentemente, los recubrimientos producidos comprenden al menos un 50 % de grafeno adulterado con Si, más preferentemente al menos un 75 %, lo más preferentemente al menos un 90 % de grafeno adulterado con Si.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento de inhibición de la corrosión de un metal, comprendiendo dicho procedimiento formar un recubrimiento como se define en el presente documento sobre al menos una porción de la superficie de dicho metal. Preferentemente, se recubre al menos un 50 %, preferentemente al menos un 80 %, más preferentemente al menos un 95 % de la superficie del metal. Lo más preferentemente se recubre al menos un 99 % del área de superficie del metal. Es particularmente preferente si el recubrimiento cubre esencialmente toda la superficie del metal excepto las picaduras y grietas. Preferentemente el metal se selecciona del grupo que consiste en Al, aleaciones de aluminio (por ejemplo, Al-Mg), Cu, Ni, Co, Fe, Ti, acero, aleaciones de magnesio y aleaciones de metal.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de grafeno adulterado con silicio como un recubrimiento para la reducción de la corrosión, preferentemente corrosión oxidativa, en la superficie de un metal. Preferentemente, el recubrimiento que inhibe la corrosión es como se define en el presente documento.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a recubrimientos, sus usos, procedimientos de formación y otros aspectos, en los que se utiliza un grafeno adulterado. En el presente documento se usa el término "grafeno" para hacer referencia a una lámina plana de un único átomo de grosor de átomos de carbono con enlaces sp^2 que están posicionados en una red cristalina de panal de abeja.

MORFOLOGÍA DE LAS NANOESTRUCTURAS

El grafeno es una capa única atómicamente delgada de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal y que discurre en paralelo a un sustrato. La presente invención se refiere a nanoláminas de grafeno adulterado. El término "nanolámina" como se usa en el presente documento se define para que signifique una estructura bidimensional que discurre en paralelo a un sustrato. Las nanoláminas de grafeno de la invención difieren de nanovarillas, nanotubos, nanocopos y nanoparedes por medio de su morfología y/u orientación.

Las nanovarillas son sólidas y alargadas, teniendo dimensiones en el intervalo de aproximadamente 1-100 nm. Las proporciones de aspectos estándar para las nanovarillas (longitud dividida por anchura) son de 3-5. Los nanotubos son generalmente huecos, nanoestructuras cilíndricas que tienen una proporción de longitud con respecto al diámetro de hasta 132.000.000:1.

Las nanoparedes y los nanocopos son nanoestructuras bidimensionales compuestas de láminas de grafeno autoalineadas que se disponen verticalmente sobre un sustrato. Tienen una ramificación, es decir, una red, morfología como se muestra en la figura 1. Los nanocopos son como cinturones estrechos u hojas dobladas. Los nanocopos se hacen crecer verticalmente con respecto al sustrato como se confirma mediante la MEB de sección transversal mostrada en la figura 1 (de Shang et al., Adv Fun. Mat. 18 (2008) 3506-3514). Cada nanocopo no tiene un grosor uniforme a lo largo de su altura, pero tiene una estructura similar a cuña con una base más gruesa, que disminuye progresivamente a lo largo de su altitud, terminando finalmente en unas pocas capas de grafeno, por ejemplo, como se muestra en la imagen por MET de la figura 2(c).

El recubrimiento de grafeno adulterado con silicio de la presente invención comprende o consiste en capas de grafeno (nanoláminas) que tienen una morfología plana y que están orientadas horizontalmente con respecto al sustrato a diferencia de los nanocopos de grafeno en una morfología de red, que están orientados verticalmente con respecto al sustrato.

La morfología plana de la presente invención es ventajosa para la protección frente a la corrosión porque los bordes de la nanolámina se oxidan más fácilmente mientras que el plano basal está inactivo.

ADULTERACIÓN CON SILICIO

En el contexto de la presente invención, se usa el término "grafeno adulterado con silicio" para hacer referencia a grafeno sobre el que se han enlazado químicamente átomos de silicio. La adulteración con silicio preferentemente no solo está en forma de silicio o silicio adsorbido unido mediante interacciones electrostáticas no enlazadas. Preferentemente, se incorpora el adulterante de silicio en la red cristalina de la nanolámina de grafeno.

Se usa el término "adulterante" para describir un elemento de impureza que se inserta en una sustancia a fin de alterar las propiedades de la sustancia. La adulteración con silicio del grafeno es un aspecto crucial de la presente invención y en el presente documento se pretende grafeno adulterado con silicio en cualquier caso donde no se especifique el adulterante. Sin embargo, los recubrimientos de la invención pueden comprender materiales adulterantes adicionales. Estos incluyen adulterantes tales como nitrógeno, azufre, boro y fósforo.

55 RECUBRIMIENTO DE GRAFENO ADULTERADO CON SILICIO

El recubrimiento de la invención comprende, y opcionalmente consiste en, capas de grafeno adulterado con silicio donde el grafeno está en forma de nanoláminas de grafeno (como se define en el presente documento). También se puede adulterar opcionalmente el grafeno adulterado con silicio con otros elementos como se indica en el presente documento. El recubrimiento de la invención como se indica en el presente documento en todos los aspectos se puede emplear en cualquiera de las formas indicadas en cualquier aspecto de la invención.

Las capas de grafeno se posicionan horizontalmente con respecto a una superficie en una formación a menudo denominada "alineada horizontalmente". Este término se usa en la técnica y en el presente documento para indicar la posición de las capas de tal manera que una superficie de cada capa esté frente a una superficie del sustrato.

Esta puede ser la superficie sobre la que se formaron las capas. Un ejemplo de una superficie adecuada es una superficie de metal.

5 Los recubrimientos de la invención pueden comprender o consistir en múltiples capas de nanoláminas de grafeno de un único átomo de grosor. Un número preferente de capas está en el intervalo de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 5. Un número altamente preferente de capas es de 1 a 3, por ejemplo, de 2 capas.

10 El contenido de silicio del grafeno adulterado con silicio puede estar en el intervalo de un 1 a un 60 % at. (por ejemplo, de un 2 a un 60 % at. o de un 5 a un 60 % at.), preferentemente en el intervalo de un 5 a un 50 % at., más preferentemente de un 5 a un 40 % at., lo más preferentemente de un 10 a un 30 % at.

15 Si está presente un segundo adulterante de heteroátomo, preferentemente el contenido total de Si y el segundo adulterante de heteroátomo no supera un 50 % at., por ejemplo, puede estar en el intervalo de un 5 a un 30 % at. De esta manera, la concentración del segundo adulterante, si está presente, puede ser de un 1 a un 30 % at., preferentemente de un 1 a un 15 % en peso (por ejemplo, de un 5 a un 15 % en peso). En un modo de realización, la concentración de adulterante de Si es mayor que la concentración de cualquier segundo adulterante opcional presente.

20 En todos los aspectos de la invención, es posible que el recubrimiento de la invención comprenda adicionalmente un segundo adulterante de heteroátomo, preferentemente no metálico. Los ejemplos de segundos adulterantes incluyen fósforo y nitrógeno. Es particularmente preferente nitrógeno como segundo adulterante. Cuando está presente nitrógeno como adulterante adicional, es preferente que el nitrógeno esté enlazado covalentemente, tal como mediante incorporación en la red cristalina del grafeno adulterado con oxígeno. Los procedimientos para la formación de grafenos adulterados con nitrógeno se conocen en la técnica. Se puede usar opcionalmente el
25 segundo adulterante en cualquier aspecto de la invención.

En todos los aspectos de la invención, es especialmente preferente si el recubrimiento está exento de metal.

30 Preferentemente, las nanoláminas de grafeno adulterado con silicio de la invención tienen un grosor de capa única de menos de 1 nm. En un aspecto de la invención, es preferente si el grosor total del recubrimiento es de menos de 1 nm, por ejemplo, el recubrimiento se puede fabricar preferentemente de 2 capas con un grosor total aproximado, por ejemplo, de aproximadamente 0,7 nm. En todos los aspectos de la invención, es preferente si el grosor total del recubrimiento es de menos de 2 nm, por ejemplo, de menos de 5 capas, tal como de 2-4 capas, preferentemente de
35 2 capas, por ejemplo, 0,3-1,4 nm, preferentemente de 0,33-0,67 nm. Preferentemente, el grosor de capa única no es de menos de 0,335 nm.

Es un aspecto de la invención que los recubrimientos como se define en el presente documento mantengan excelentes propiedades físicas en comparación con grafeno no adulterado.

40 Preferentemente, los recubrimientos de la invención pueden tener una dureza en el intervalo de 50-150 GPa para una película de 1-10 nm de grosor.

45 El valor del módulo de Young para los recubrimientos de la invención está preferentemente en el intervalo de 150-250 GPa para una película de 1-10 nm de grosor.

50 Es un aspecto de la invención que los recubrimientos como se define en el presente documento proporcionen resistencia a la corrosión mejorada en comparación con grafeno no adulterado. Preferentemente la resistencia de transferencia de carga de los recubrimientos de la invención puede ser mayor que $6 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$, por ejemplo, mayor que $1 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$, preferentemente mayor que $4 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$ o $5 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$, más preferentemente mayor que $8 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$ como se mide para una película de grosor de 100 nm, preferentemente como se mide para una película de grosor de 3 nm. Se espera que la incorporación de silicio induzca una densidad de corriente de corrosión más baja y una tensión más positiva (véase, por ejemplo, la figura 4).

55 En un modo de realización alternativo, la resistencia de transferencia de carga es comparable a la de grafenos no adulterados. En dicho modo de realización, el recubrimiento puede tener una resistencia de transferencia de carga de 2 a $3000 \Omega\text{cm}^2$, por ejemplo, de 10 a $1000 \Omega\text{cm}^2$ o de 100 a $500 \Omega\text{cm}^2$. Una resistencia de transferencia de carga de alrededor de $100 \Omega\text{cm}^2$, tal como de 50 a $200 \Omega\text{cm}^2$, es típica en un modo de realización.

60 Preferentemente, los recubrimientos de la invención tienen una permeabilidad a los gases de menos de $0,01 \mu\text{m}^2 \text{g}/\text{m}^2 \text{día}$. Particularmente, los recubrimientos de la invención tienen una permeabilidad a los gases de menos de $0,005 \text{cc}/(\text{m}^2 \text{día})$. Preferentemente, la tasa de transferencia de vapor de agua (WVTR) de los recubrimientos de la invención puede ser de menos de $0,15 \text{g}/(\text{m}^2 \text{día})$. Particularmente, los recubrimientos de la invención tienen una tasa de transferencia de vapor de agua (WVTR) de menos de $10^{-6} \text{g}/(\text{m}^2 \text{día})$.

65

PROCEDIMIENTOS DE FABRICACIÓN

El procedimiento para la producción de un recubrimiento de grafeno adulterado con silicio como se define en el presente documento, puede comprender un procedimiento de depósito químico en fase vapor (CVD térmico o CVD potenciado por plasma de microondas) de "una etapa" o de "dos etapas", es decir, el crecimiento de grafeno mediante CVD seguido de funcionalización posterior al crecimiento del grafeno con Si. En el procedimiento de "una etapa", se puede obtener grafeno adulterado con Si a través de depósito directo. En el procedimiento de "dos etapas", se puede hacer crecer una capa de grafeno como una primera etapa seguido de adulteración con silicio mediante, por ejemplo, tratamiento con plasma.

Es un aspecto de la invención que el procedimiento de "una etapa" para la producción de los recubrimientos de grafeno adulterado con silicio definidos en el presente documento pueda producir simultáneamente fases de SiC, o recubrimientos de grafeno adulterado con Si y SiC mixtos. Preferentemente, los recubrimientos producidos comprenden al menos un 50 % de grafeno adulterado con Si, más preferentemente al menos un 75 %, lo más preferentemente al menos un 90 % de grafeno adulterado con Si.

Las capas de grafeno sobre una variedad de sustratos de metal policristalino se pueden depositar mediante depósito químico en fase vapor usando un conjunto de condiciones experimentales.

Se ha demostrado el depósito de capas de grafeno por medio de depósito químico en fase vapor térmicamente asistida. Se puede usar un precursor, tal como trimetilsilano (TMS), ya sea como un único precursor para el crecimiento directo de grafeno adulterado con silicio o en combinación con otros hidrocarburos, tales como acetileno, metano etc. Las proporciones adecuadas de TMS con respecto a hidrocarburo (por ejemplo, acetileno o metano) varían desde 1:99 a 99:1.

Se puede lograr la adulteración con silicio posterior al depósito con numerosas técnicas que disocian el precursor de TMS, por ejemplo, descarga luminiscente de plasma de RF, plasma atmosférico, resonancia ciclotrónica de electrones, etc.

También se puede usar gas silano (SiH_4) como precursor de silicio durante el tratamiento con plasma durante el depósito o posterior al depósito a temperatura ambiente o a una temperatura más alta. La elección del precursor puede afectar a las configuraciones de enlace resultantes en el grafeno.

Preferentemente, el sustrato usado es un metal. Los metales preferentes incluyen Cu y Ni.

En un modo de realización, un sustrato de cobre recubierto con el recubrimiento de grafeno adulterado con silicio de la presente invención presenta un potencial de corrosión (E_{corr}) de $-0,25$ V o mayor (menos negativo) en comparación con un electrodo de referencia de Ag/AgCl estándar. Preferentemente un sustrato de cobre recubierto con el recubrimiento de grafeno adulterado con silicio de la presente invención presenta un potencial de corrosión (E_{corr}) que es menos negativo que el del cobre no recubierto limpio o recocado.

PROCEDIMIENTO DE INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN

En un aspecto, la invención proporciona un procedimiento para inhibir la corrosión de un metal que comprende formar un recubrimiento como se define en el presente documento sobre una porción de la superficie de dicho metal. Preferentemente, se recubre al menos un 50 %, preferentemente al menos un 80 %, más preferentemente al menos un 95 % de la superficie del metal. Lo más preferentemente al menos un 99 % del área de superficie del metal se recubre. Es particularmente preferente si el recubrimiento cubre esencialmente toda la superficie del metal excepto las picaduras y grietas.

USO EN LA REDUCCIÓN DE LA CORROSIÓN

La invención proporciona adicionalmente el uso de grafeno adulterado con silicio como un recubrimiento para la reducción de la corrosión, preferentemente corrosión oxidativa, en la superficie de un metal. Preferentemente, el recubrimiento usado es como se define en el presente documento. La corrosión oxidativa se define como la corrosión debida a la oxidación del sustrato.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 muestra una imagen por MEB de nanocopos de grafeno verticales que muestran una morfología de red.

La figura 2 muestra nanocopos de grafeno de múltiples capas (MGNF) y nanocopos de carbono (CNF). Las figuras 2(a) y 2(b) son imágenes por MET de diferentes aumentos de los MGNF. La figura 2(c) es una imagen por MET de alta resolución de los CNF, que muestra que el nanocopo tiene una estructura de filo de cuchillo o estructura de punta cónica con planos gráficos abiertos. El encarte de la figura 2(c) es un espectro de EDS (espectroscopia de rayos x por energía dispersiva) que muestra la composición química de las películas de MGNF.

La figura 3 muestra las curvas de polarización después de 1 h de inmersión para el cobre limpio y recocido.

La figura 4 muestra las curvas de polarización después de 1 h de inmersión para hojas de cobre de cobre recocido, recubiertas con grafeno (G) y grafeno con silicio incorporado (G:Si TMS a 3 sccm).

La figura 5 muestra fotografías ópticas de (a) cobre desnudo, recubrimientos de (b) grafeno con silicio incorporado y (c) grafeno de hojas de cobre después del recocido a 200 °C durante 1 hora.

La figura 6 muestra imágenes por MEB de (a) hoja de Cu desnudo después del recocido a 200 °C durante 1 hora, (b) grafeno adulterado con silicio sobre una hoja de cobre antes del recocido y (c) grafeno adulterado con silicio sobre una hoja de cobre después del recocido a 200 °C durante 1 hora.

La figura 7 muestra espectros Raman de (a) grafeno y (b) grafeno con silicio incorporado recubiertos sobre cobre antes y después del recocido en aire a 200 °C durante 1 hora.

La figura 8 muestra los diagramas de impedancia (8a), de Nyquist (8b) y Bode (8c) de grafeno y grafeno con silicio incorporado recubiertos sobre una hoja de cobre.

EJEMPLOS

En este trabajo se han examinado el comportamiento del cobre desnudo, cobre recocido, cobre recubierto con grafeno y cobre con Si incorporado en solución salina, así como después de la exposición al aire a temperatura elevada de 200 °C durante 1 hora.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se usó un sistema SEKI Technotron ECR-MPCVD (2,45 GHz, 1,5 kW) para depositar películas de grafeno con Si incorporado. En resumen, se bombeó el sistema a una presión base de $2,8 \cdot 10^{-5}$ Torr y se hizo funcionar en el modo de ECR. Se grabaron al ácido inicialmente hojas de Cu de 25 μm de grosor (99,999 %, Alfa Aesar n.º 10950) durante 3-4 minutos a temperatura ambiente en un plasma de argón usando una potencia de microondas de 100 W. A continuación, se aumentó la temperatura a aproximadamente 900 °C y las muestras se calientan en una presión de fondo de 40 Torr de N_2 .

Se sintetizaron grafeno y grafeno con silicio incorporado en una mezcla de gases de metano y argón y TMS (tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ con caudales de flujo de gas de 6, 3 y 0 a 10 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) respectivamente. Se llevó a cabo el depósito sobre las hojas de Cu calentadas previamente a una presión de composición gas de $7,5 \cdot 10^{-4}$ - $17 \cdot 10^{-4}$ Torr durante una duración de 90 s a una potencia de microondas de 100 W.

La resistencia a la corrosión está profundamente influida por la microestructura del metal, así como la presencia de óxido nativo. Se retiró mecánicamente el óxido nativo de cobre con papel de SiC y se limpió en un baño ultrasónico de acetona y etanol (denominado "limpio"). Se sometieron las muestras denominadas "recocidas" en todas las etapas requeridas para el depósito de grafeno, sin haber sido recubiertas.

PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Se llevaron a cabo medidas electroquímicas usando una celda cilíndrica de 10 ml autoinstruida con tres electrodos (los especímenes con un área expuesta de 0,196 cm^2 actuaron como el electrodo de trabajo, el alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como el electrodo de referencia). Se efectuaron la polarización potenciodinámica y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) en una solución de cloruro de sodio (NaCl) 0,1 M usando un potencióstato Autolab.

Todos los experimentos se efectuaron a temperatura ambiente. Se comprobó el potencial de circuito abierto durante 1 h para confirmar su estabilidad con el tiempo. Se consideró cualquier fluctuación del potencial de circuito abierto de menos de 10 mV durante un periodo de 1000 s como un potencial estable antes de llevar a cabo las pruebas de corrosión. Se llevaron a cabo pruebas de polarización potenciodinámica a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. Se llevaron a cabo pruebas de impedancia aplicando una onda de potencial sinusoidal en potencial de circuito abierto PCA con una amplitud de 10 mV. Se midió la respuesta en impedancia en las frecuencias entre 1 MHz y 10⁻² Hz, en potencial de circuito abierto.

Se emplean micrografías ópticas como un diagnóstico del grado de oxidación; las películas de óxido de grosor en incremento dan lugar a efectos de interferencia óptica y cambios en el color pronunciados.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

La curva de polarización (figura 3) muestra un valor del potencial de corrosión, E_{corr} , más positivo, y densidades de corriente más bajas tanto en las regiones anódicas como catódicas para el cobre recocido, lo que implica una

resistencia a la corrosión más alta. El papel del recubrimiento de grafeno y grafeno que incorpora silicio en la supresión de la corrosión del Cu se muestra en la figura 4. Es evidente que la incorporación de silicio (TMS a 3 sccm durante el depósito) provoca una variación positiva en el E_{corr} y una notable disminución en las densidades de corriente anódicas, en comparación con el grafeno puro, que se potencia adicionalmente a caudales de flujo de TMS más altos.

La figura 5 muestra imágenes de fotografía de la superficie de hoja de Cu, recubrimiento de grafeno y recubrimientos de grafeno con silicio incorporado después del recocido en aire a 200 °C durante 1 hora. Antes del recocido, los colores de la superficie del cobre desnudo, las hojas de Cu recubiertas con grafeno y grafeno con silicio incorporado son prácticamente similares, puesto que la película de grafeno es altamente transparente. Después del recocido en el aire atmosférico, la superficie de Cu no recubierta cambia significativamente a rojo debido a la significativa oxidación del cobre. El cambio del color de la superficie de la hoja de Cu recubierta con grafeno con silicio incorporado es insignificante, mientras que el de la de grafeno es bastante más perceptible, lo que indica que la incorporación de silicio crea una mayor barrera de difusión para prevenir la oxidación. Además, como se revela en la figura 7, no se observó ningún cambio significativo en las imágenes por MEB (figura 6), así como espectros Raman del grafeno y grafeno con silicio incorporado antes y después del recocido en aire.

La figura 8 muestra el diagrama de Nyquist (Z_{real} frente a $-Z_{img}$) y el diagrama de magnitud de Bode ($|Z|$ frente al logaritmo de la frecuencia) y gráficos de fase para cobre recubierto con grafeno y grafeno con silicio incorporado. Las figuras demuestran que la incorporación de silicio incrementa la impedancia del grafeno. Por lo tanto, la resistencia a la corrosión mejorada del recubrimiento de grafeno con silicio incorporado se puede atribuir a su resistencia de transferencia cargada potenciada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un recubrimiento que comprende capas de grafeno adulterado con silicio, en el que el grafeno está en forma de nanoláminas de grafeno alineadas horizontalmente con respecto a un sustrato.
2. El recubrimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que las nanoláminas de grafeno tienen morfología plana.
- 10 3. El recubrimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en el que el recubrimiento comprende o consiste en una capa monoatómica única de nanoláminas de grafeno adulterado con silicio; o en el que el recubrimiento comprende o consiste en múltiples capas de nanoláminas de grafeno adulterado con silicio, en el que el número de capas está preferentemente en el intervalo de 1 a 10, preferentemente de 1 a 5.
- 15 4. El recubrimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en el que dicho grafeno adulterado con silicio comprende de un 1 a un 60 % at. de silicio.
5. El recubrimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, que tiene un grosor de capa única en el intervalo de 0,3 a 0,9 nm.
- 20 6. El recubrimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, que tiene un grosor total en el intervalo de 0,3 a 1,9 nm.
7. El recubrimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, que comprende adicionalmente un segundo adulterante de heteroátomo no metálico, que no sea oxígeno, en el que el segundo heteroátomo es preferentemente nitrógeno.
- 25 8. El recubrimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en el que se incorporan el silicio y/o segundo heteroátomo en la red cristalina del grafeno.
- 30 9. El recubrimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en el que el recubrimiento está exento de metal.
10. El recubrimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en el que dicho recubrimiento cubre al menos un 50 %, preferentemente al menos un 80 %, más preferentemente al menos un 95 %, lo más preferentemente al menos un 99 % del área de superficie del sustrato.
- 35 11. El recubrimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en el que dicho recubrimiento tiene una resistencia de transferencia de carga mayor que $20 \Omega\text{cm}^2$.
- 40 12. Un metal recubierto en el que al menos una porción de la superficie de metal comprende un recubrimiento de grafeno adulterado con silicio como se define en cualquier reivindicación precedente, en el que se recubre preferentemente al menos un 50 %, más preferentemente al menos un 80 %, incluso más preferentemente al menos un 95 %, lo más preferentemente al menos un 99 % del área de superficie del metal.
- 45 13. Un procedimiento para la producción de un recubrimiento de grafeno adulterado con silicio como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende depósito químico en fase vapor.
14. Un procedimiento para inhibir la corrosión de un metal que comprende formar un recubrimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 sobre al menos una porción de la superficie de dicho metal, en el que se recubre preferentemente al menos un 50 %, más preferentemente al menos un 80 %, incluso más preferentemente al menos un 95 %, lo más preferentemente al menos un 99 % del área de superficie del metal.
- 50 15. Uso de grafeno adulterado con silicio como un recubrimiento para la reducción de la corrosión, preferentemente corrosión oxidativa, en la superficie de un metal, en el que el recubrimiento es preferentemente como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 55

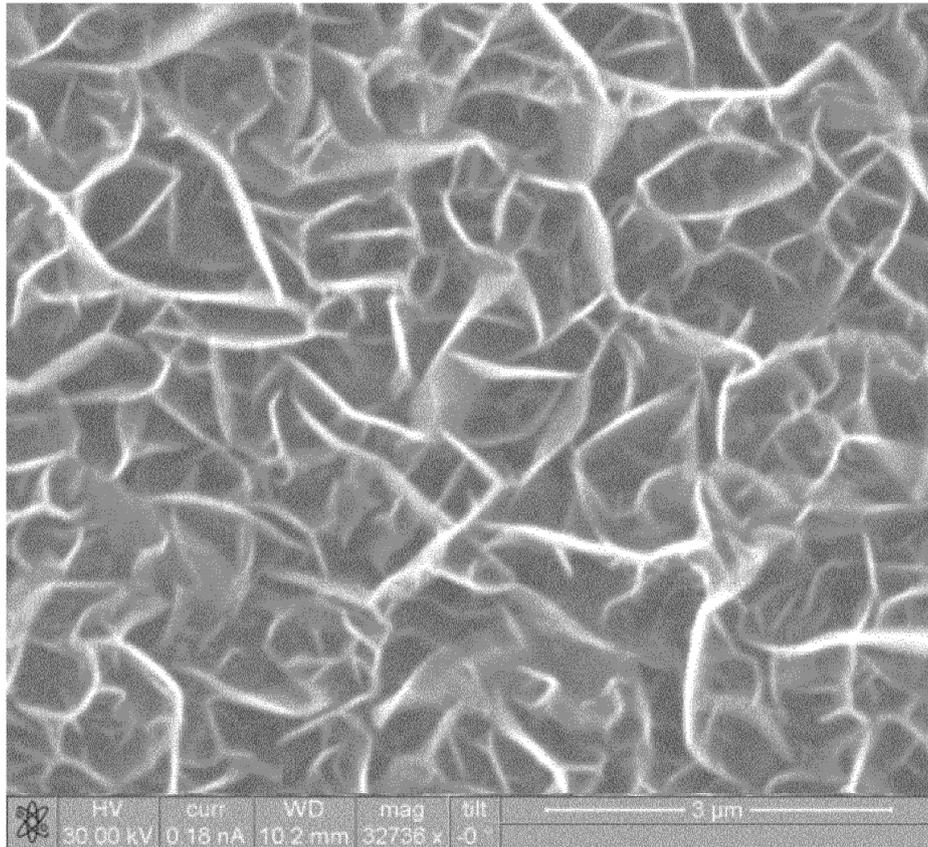


Figura 1. Imagen por MEB de nanocopos de grafeno verticales que muestran una morfología de red.

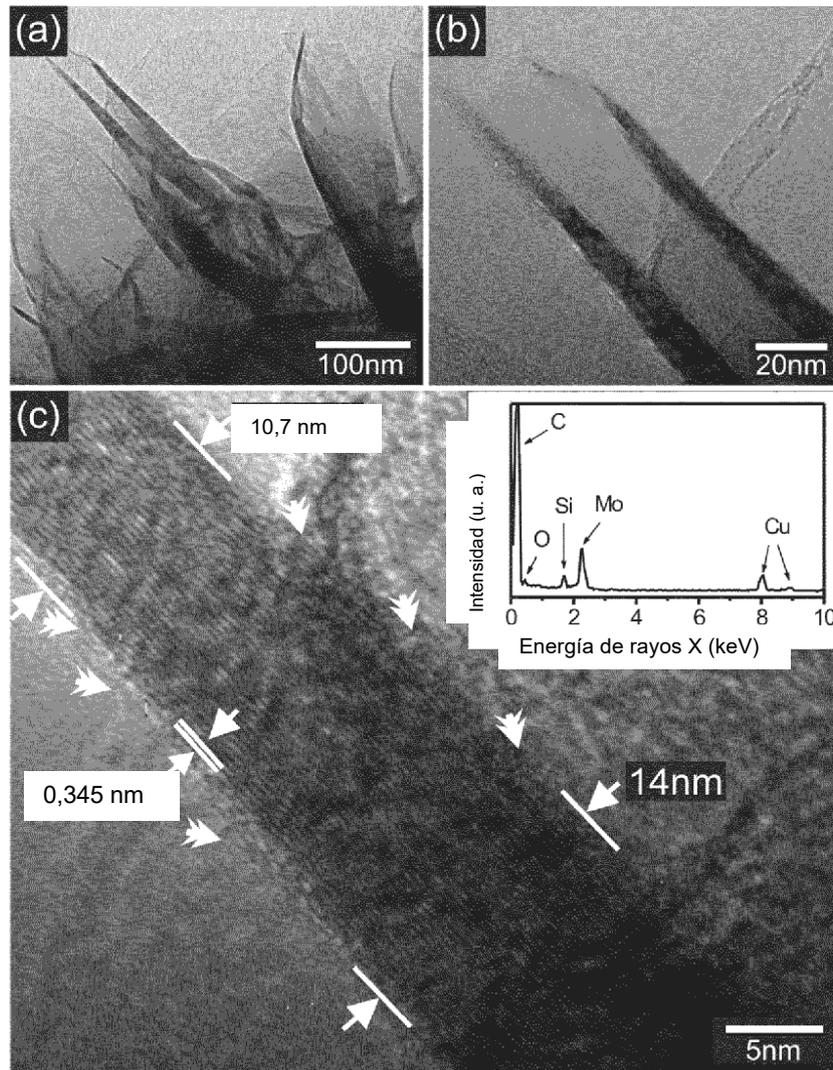


Figura 2. (a) y (b) Imágenes por MET de diferentes aumentos de los MGNF; (c) Imagen por MET de alta resolución de los CNF, que muestra que el nanocopo tiene una estructura de filo de cuchillo o estructura de punta cónica con planos grafiticos abiertos, donde la base más gruesa termina progresivamente en unas pocas láminas de grafeno. El encarte de (c) es un espectro de EDS que muestra la composición química de las películas de MGNF.

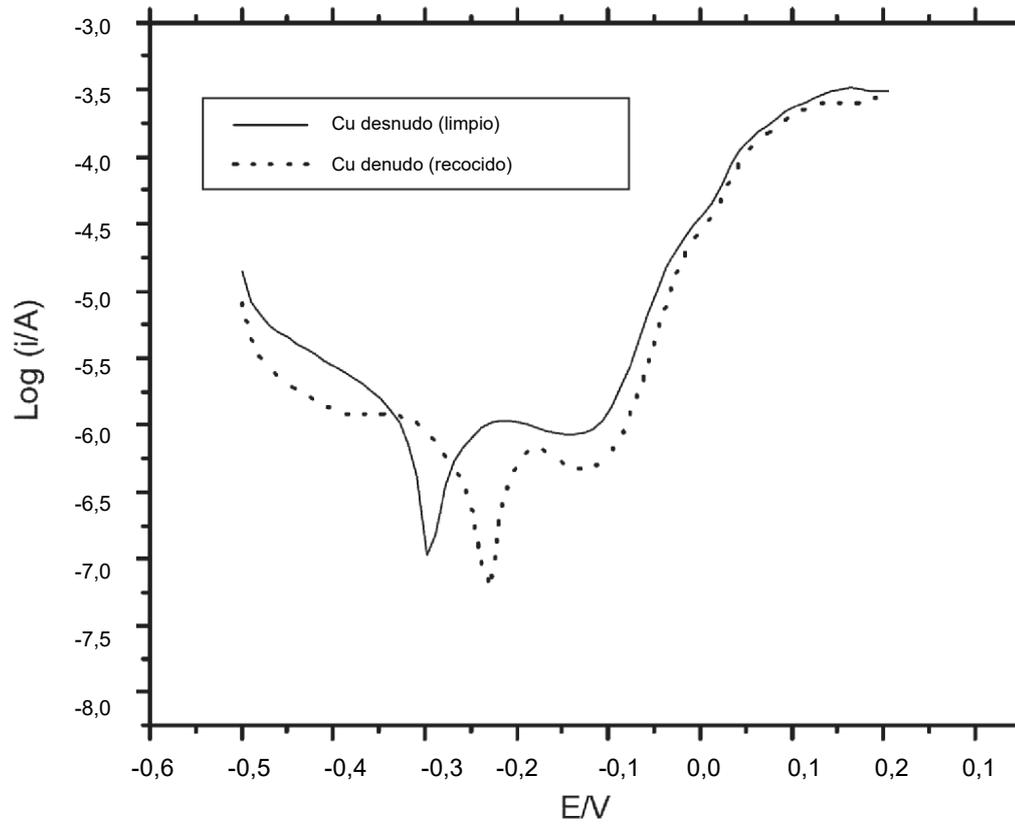


Figura 3. Curvas de polarización después de 1 h de inmersión para el cobre limpio y recocido.

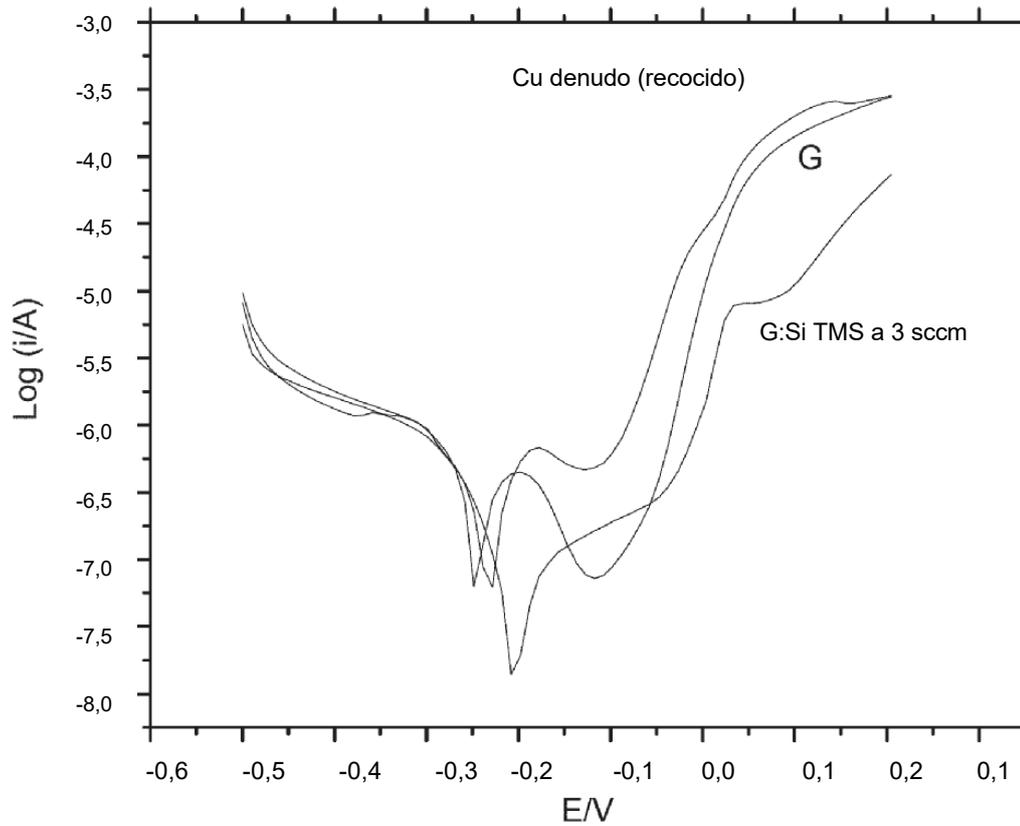


Figura 4. Curvas de polarización después de 1 h de inmersión para hojas de cobre de cobre recocido, recubiertas con grafeno (G) y grafeno con silicio incorporado (G:Si TMS a 3 sccm).

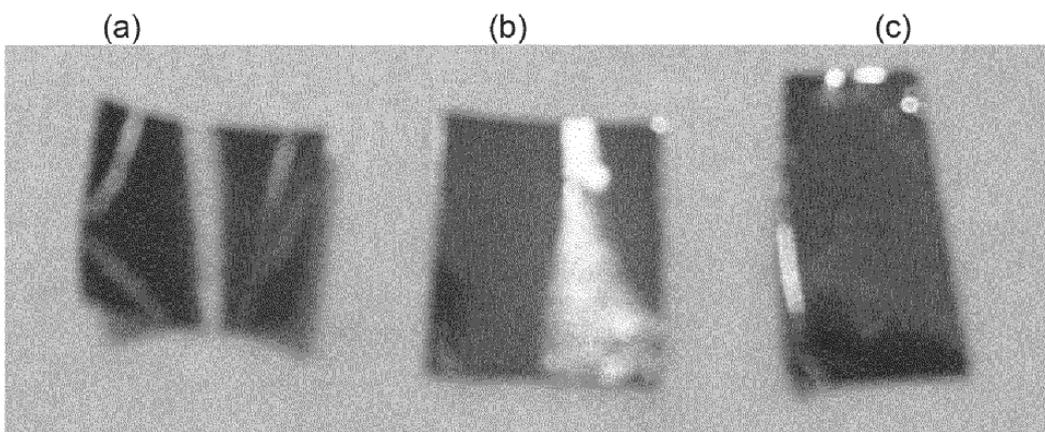
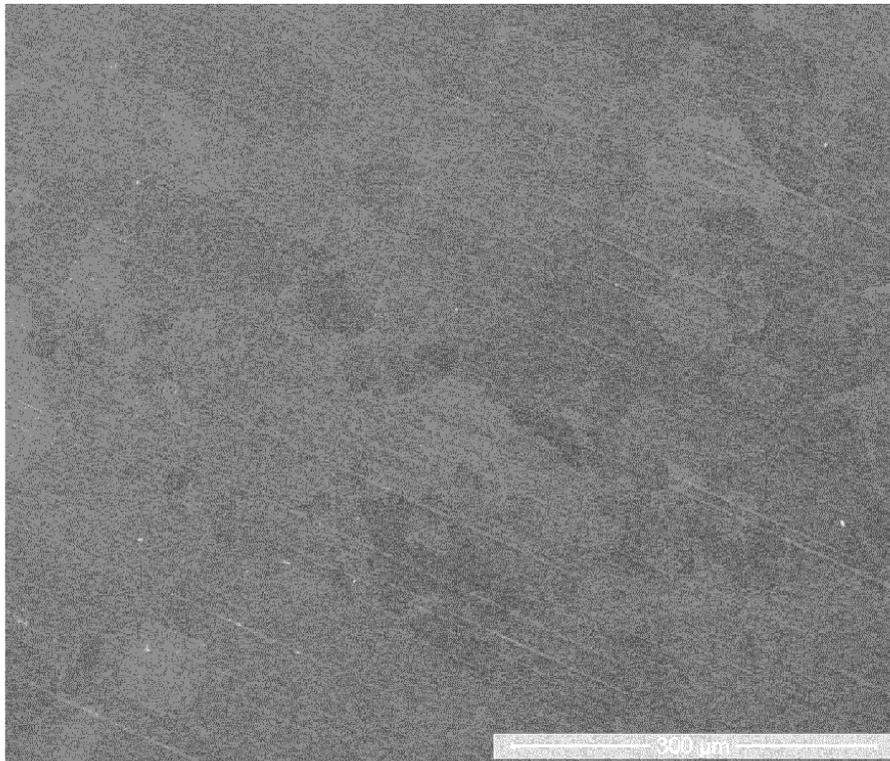
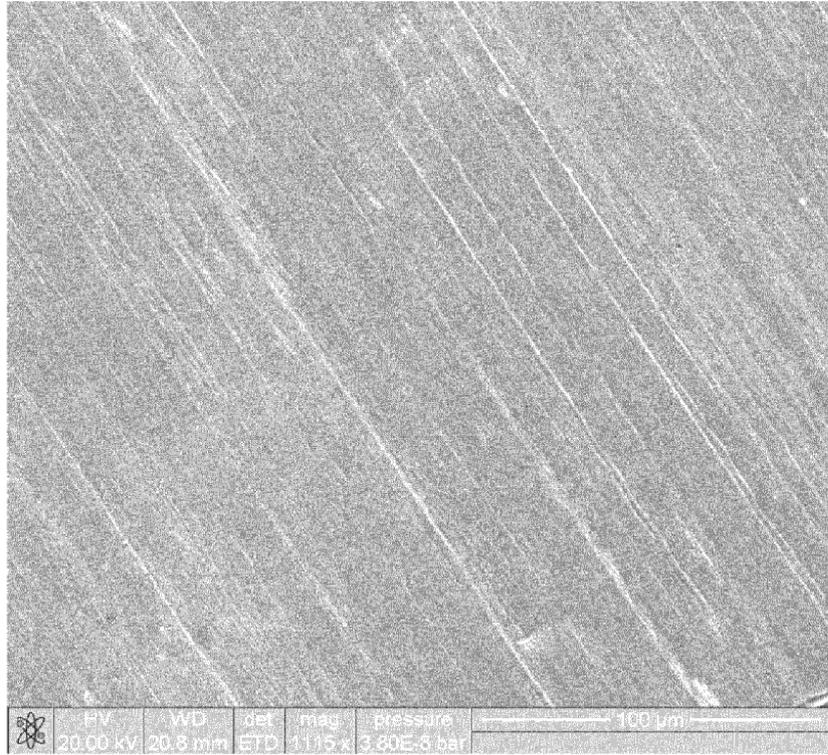


Figura 5. Fotografías ópticas de (a) cobre desnudo, recubrimientos de (b) grafeno con silicio incorporado y (c) grafeno de hojas de cobre después del recocido a 200 °C durante 1 hora.



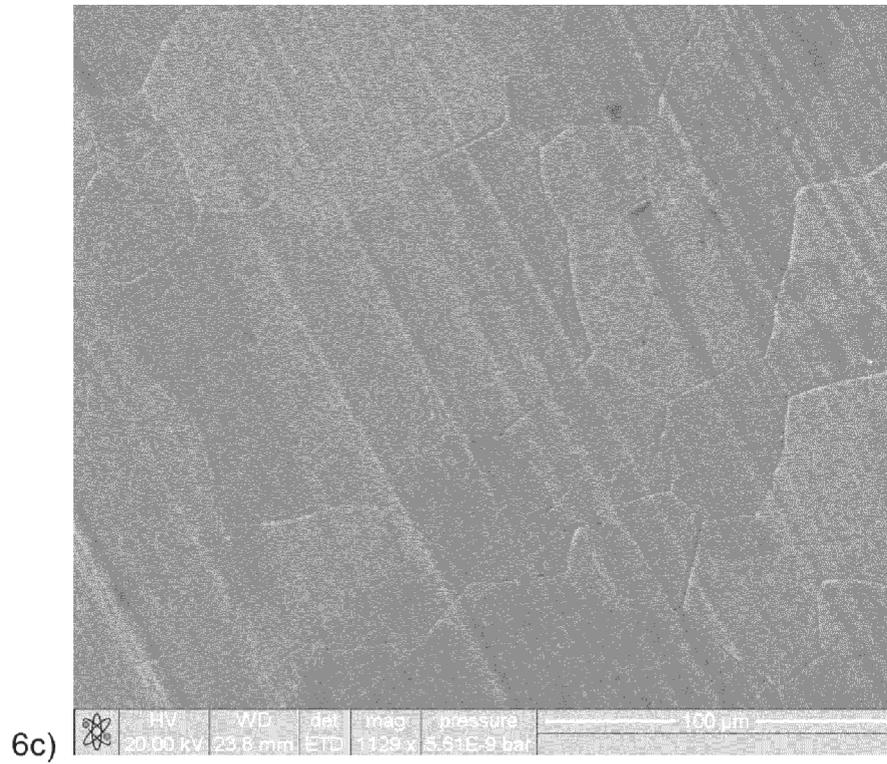
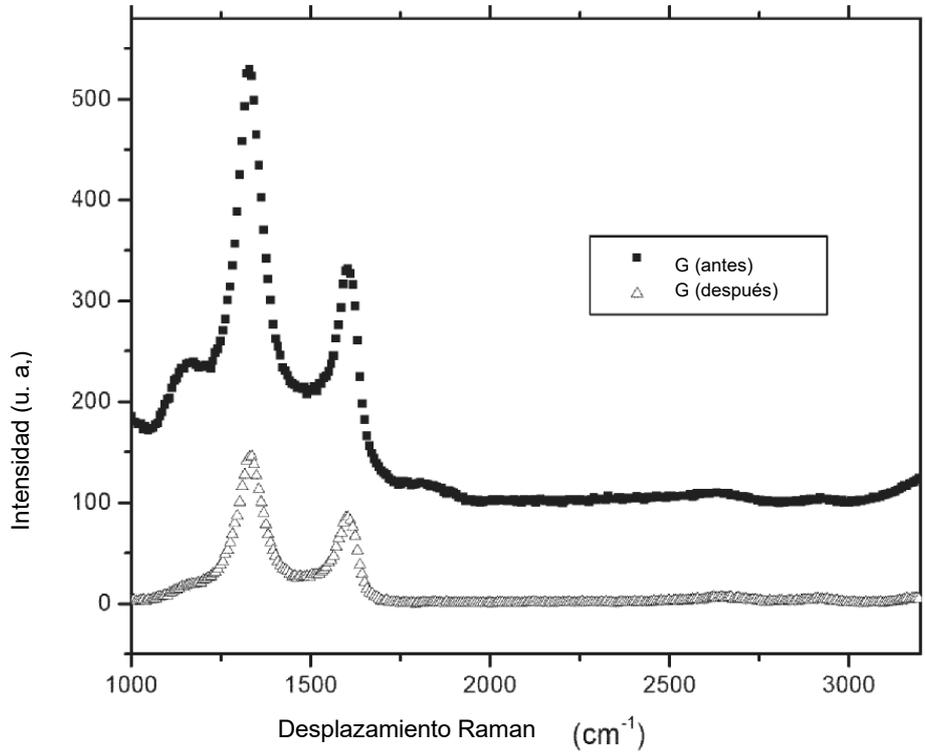
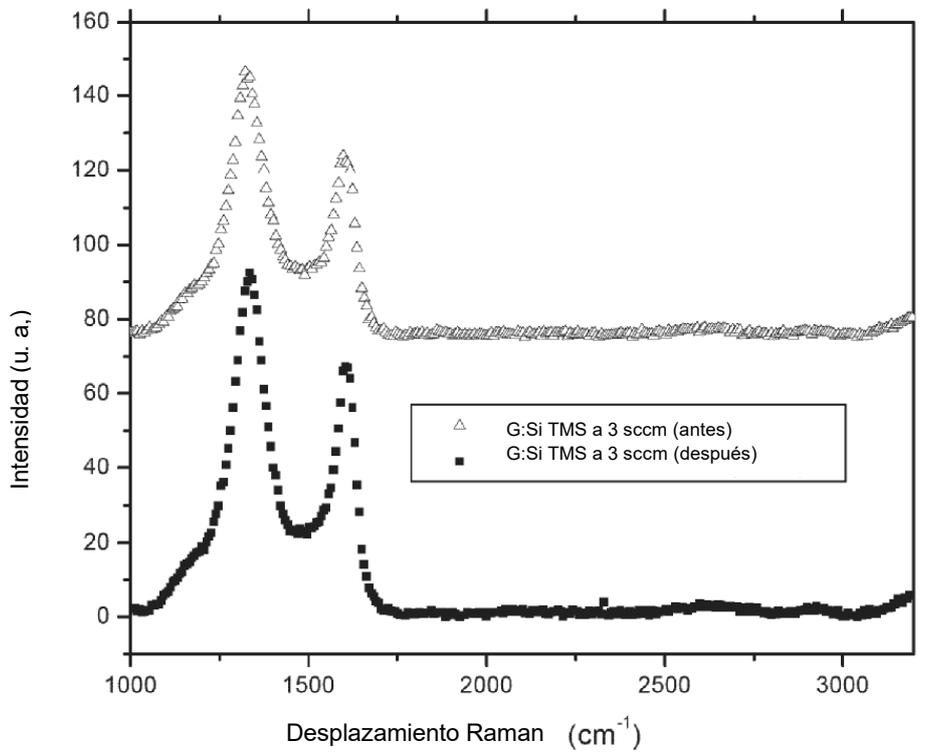


Figura 6. Imágenes por MEB de (a) hoja de Cu desnudo después del recocido a 200 °C durante 1 hora, (b) grafeno adulterado con silicio sobre una hoja de cobre antes del recocido y (c) después del recocido a 200 °C durante 1 hora.

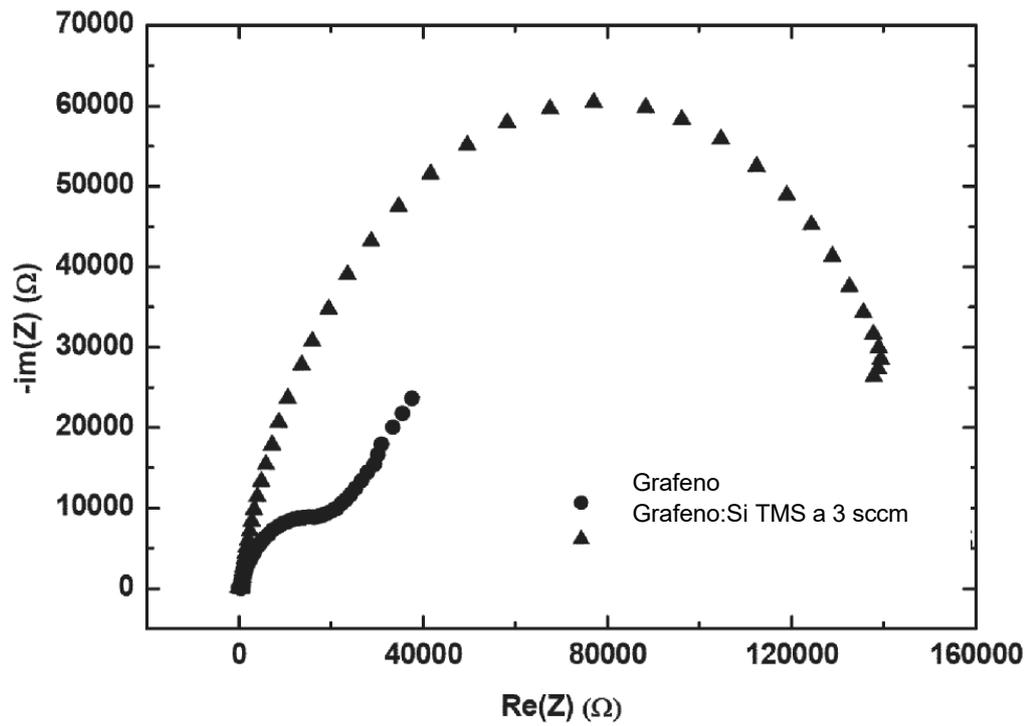


a)

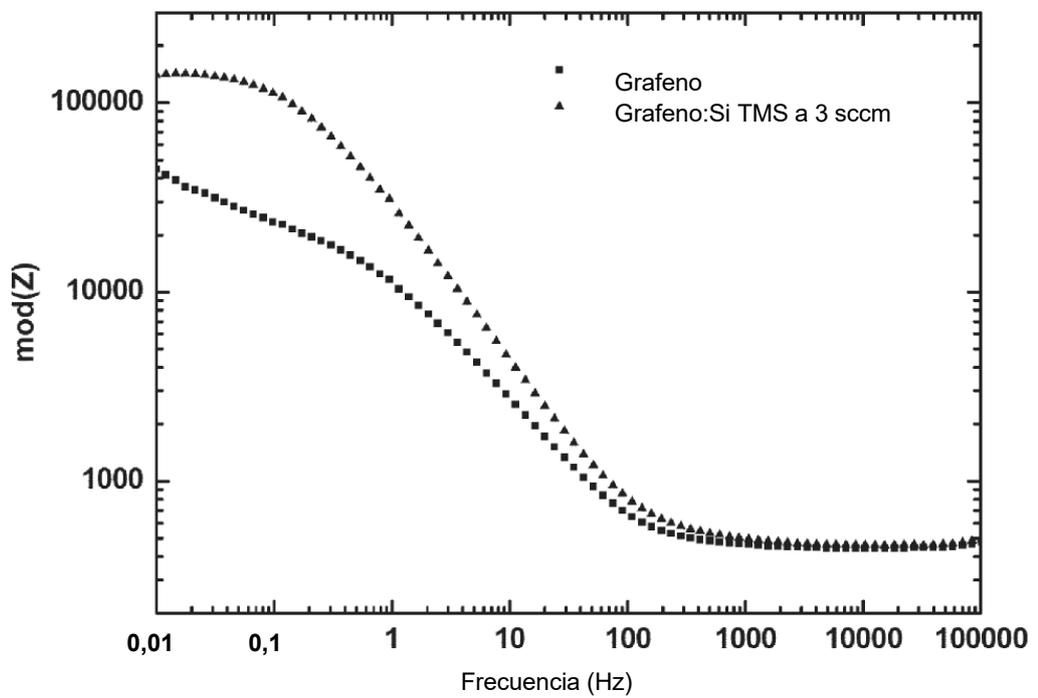


b)

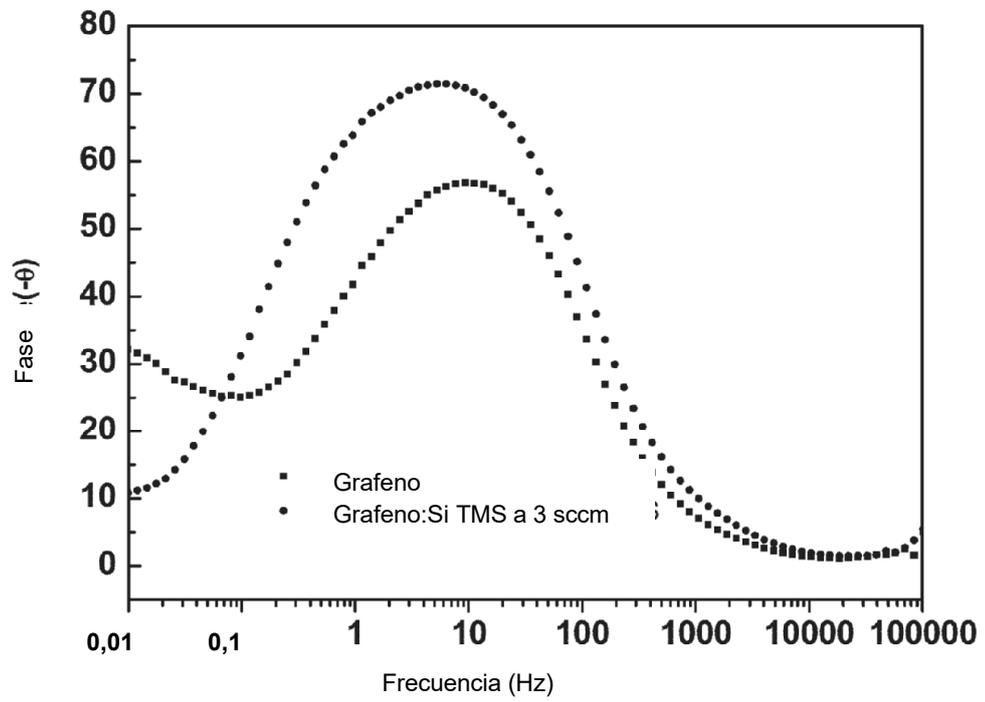
Figura 7. Espectros Raman de (a) grafeno y (b) grafeno con silicio incorporado recubiertos sobre cobre antes y después del recocido en aire a 200 °C durante 1 hora



8a)



8b)



8c)

Figura 8. Diagramas de impedancia (8a), de Nyquist (8b) y Bode (8c) de grafeno y grafeno con silicio incorporado recubiertos sobre una hoja de cobre.