

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 887**

51 Int. Cl.:

C01B 32/23	(2007.01)
C09D 193/00	(2006.01)
B05D 7/14	(2006.01)
B05D 7/00	(2006.01)
B05D 3/04	(2006.01)
B82Y 40/00	(2011.01)
C03C 17/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2014 PCT/IN2014/000310**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15040630**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2014 E 14741412 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 3046873**

54 Título: **Un proceso para sintetizar óxido de grafeno reducido sobre un sustrato a partir de laca en forma de grano**

30 Prioridad:

17.09.2013 IN 1074KO2013

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2017

73 Titular/es:

**TATA STEEL LIMITED (50.0%)
Research and Development and Scientific
Services
Jamshedpur 831001, IN y
COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SHYAM, KUMAR CHOUDHARY;
MANISH, KUMAR BHADU;
TAPAN, KUMAR ROUT;
SUMITESH, DAS;
RANJAN, KUMAR SAHU;
YASHABANTA, NARAYAN SINGHBABU;
ASHIT, KUMAR PRAMANICK y
VIKAS, CHANDRA SRIVASTAVA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 638 887 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

Un proceso para sintetizar óxido de grafeno reducido sobre un sustrato a partir de laca en forma de grano

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para desarrollar un revestimiento de óxido de grafeno reducido sobre la superficie de vidrio y una plancha metálica de gran tamaño. Este proceso comprende revestir la laca en forma de grano y una disolución de Ni-laca en forma de grano sobre la superficie del metal seguido de calentamiento a temperatura controlada.

Antecedentes de la invención

10 El grafeno es un alótropo de carbono, que contiene un carbono sp^2 atómico individual dispuesto en forma de nido de abeja generando una lámina bi-dimensional. Este material exhibe diversas propiedades inusuales tales como elevada movilidad de electrones ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a temperatura ambiente, conductividad térmica ($5 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y elevado módulo de Young ($\approx 1 \text{ TPa}$) [Science, 306, 666, 2004; Nature, 438, 197, 2005; Phys. Rev. Lett., 100, 016602, 2008; Science, 321, 385, 2008]. Además, el revestimiento de grafeno sobre la superficie del metal mejora la resistencia del metal frente a la corrosión [ACS Nano, 6, 1102, 2012]. Además, se han adaptado las propiedades del grafeno por medio de sustitución de un heteroátomo tal como oxígeno sobre la lámina de grafeno. Dicho grafeno con heteroátomo se ha acuñado como "óxido de grafeno reducido" en la bibliografía (Angew Chem. Int. Ed. 49, 9336, 2010). Se han presentado diversos métodos en la bibliografía para la deposición de grafeno sobre la superficie de un metal, que incluyen un método de deposición química de vapor (CVD). No obstante, el proceso de CVD es costoso e inapropiado para una producción a gran escala.

20 Se han patentado diversas tecnologías sobre los revestimientos de grafeno u óxido de grafeno reducido sobre la superficie de planchas metálicas. El documento US 20130143067 A1 comenta el revestimiento de grafeno sobre planchas metálicas tales como acero, aluminio, cobre y sus cables, mediante el uso de una técnica de pulverización y deposición química de vapor. La técnica de pulverización usa un polímero mezclado con óxido de grafeno reducido, destinada a constituir un material compuesto en lugar del óxido de grafeno reducido y puro. Por tanto, la plancha metálica revestida con el material compuesto tiene propiedades diferentes del metal revestido con el óxido de grafeno reducido y puro. También se puede hacer referencia a la patente US 20090110627 A1, en la que se lleva a cabo la síntesis de una lámina de grafeno a partir de diferentes fuentes de carbono, que incluye monóxido de carbono, alcoholes y compuestos aromáticos policíclicos. El documento US 20110104442 A1 también describe la deposición de grafeno por medio de un método de CVD directamente sobre los sustratos usando fuentes de carbono diferentes de grafito. El documento US 20100021708 A1 divulga la deposición de grafeno sobre un sustrato de SiO_2/Si . No obstante, el proceso de deposición es muy lento debido a que implica diversas etapas de revestimiento y ataque químico.

35 Sun et al. presentaron el crecimiento de grafeno a partir de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y sacarosa sobre un sustrato de Cu [Nature 468, 549, 2010]. El documento WO 2012064102 A3 divulgó el revestimiento de grafeno sobre acero usando gas de acetileno como fuente de carbono. También se hace referencia a una patente US13704054 A1, que reivindica un revestimiento de grafeno sobre una superficie de acero para resistencia frente a la corrosión. Este método comprende la síntesis de óxido de grafeno reducido a partir de polvo de grafito por medio de un proceso de oxidación-reducción seguido de mezcla con poliimida. Posteriormente, se revistió el material compuesto de óxido-poliimida de grafeno reducido sobre la superficie de acero. No obstante, el proceso resulta tedioso y la poliimida presenta escasa adherencia sobre la superficie del acero. A la luz de las referencias comentadas anteriormente, resulta evidente que el revestimiento de grafeno se ha divulgado y desarrollado usando diversas fuentes de carbono y técnicas de CVD, no obstante, la producción a gran escala sigue constituyendo un desafío.

40 Por otra parte, el revestimiento de grafeno por medio de un método de disolución se establece bien en [Int. J. Chem. Eng. App., 3, 453, 2012] y es susceptible de producción a gran escala. El método en disolución sigue el siguiente procedimiento; (a) es preciso oxidar el polvo de grafito para minimizar las fuerzas de van der Waals entre las dos capas de grafito, (b) se dispersa el óxido de grafito preparado en agua por medio de tratamiento con ultrasonidos, (c) se reduce la disolución de óxido de grafito dispersada usando agentes reductores tales como hidrazina, ácido HI, NaBH_4 , ácido cítrico etc. (d) se dispersa el producto reducido en un disolvente orgánico apropiado y se usa para el revestimiento. Pero, este método implica varias desventajas que limitan el proceso para su uso a escala industrial por el siguiente motivo: la conversión de polvo de grafito en óxido de grafito implica varias etapas que son tediosas y emplea algunos ácidos nocivos tales como HNO_3 y H_2SO_4 . Además, los agentes reductores también resultan tóxicos, su manipulación a gran escala constituye un problema y el producto reducido tiene una capacidad de dispersión muy baja en disolventes orgánicos y además, se precisa tratamiento por ultrasonidos durante un período de tiempo prolongado. Igualmente, la adherencia de las láminas de grafeno a la superficie del metal resulta muy baja. Además, el grafito usado para la fuente de carbono es costoso.

55 Yu-chuan Lin et al en Physical Chemistry Physics, vol. 14, n.º 9, 21 de diciembre de 2011 (21-12-2011), página 3083, describen un proceso para sintetizar un óxido de grafeno reducido sobre un sustrato, así como también un proceso para revestir un sustrato con óxido de grafeno reducido, comprendiendo el proceso la preparación de una

dispersión acuosa de óxido de grafeno, sumergiendo el sustrato en la dispersión, y calentando posteriormente el sustrato en el intervalo de temperaturas de 700 °C – 900 °C bajo atmósfera controlada de Ar-H₂ a un caudal de 415 sccm de H₂ y 400 sccm de Ar, seguido de un período de 10-15 minutos en atmósfera de H₂.

5 Algunos informes muestran que se pueden usar fuentes naturales de carbono, tales como pétalos de flor, para producir grafeno a gran escala y bajo coste [Carbon 50, 4123, 2012]. No obstante, el grafeno producido a partir de fuentes naturales encuentra dificultad para integrarse sobre las superficies metálicas/aleación, por tanto, presenta una aplicación limitada en el área de las planchas metálicas revestidas con grafeno.

Además, es necesaria una invención que pueda sintetizar grafeno a gran escala usando fuentes de carbono disponibles. Además, el proceso debería ser rentable y comercialmente viable.

10 **Objetivos de la invención**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para revestir óxido de grafeno reducido sobre un sustrato metálico.

Otro objetivo de la invención es sintetizar óxido de grafeno reducido a gran escala usando un método comercialmente viable.

15 Otro objetivo de la invención consiste en desarrollar un proceso para sintetizar óxido de grafeno reducido usando sustancias químicas que no sean de naturaleza peligrosa.

Otro objetivo de la invención es sintetizar óxido de grafeno reducido usando fuentes de carbono disponibles a nivel natural.

20 Otro objetivo de la invención consiste en desarrollar una formulación de óxido de grafeno reducido que se pueda aplicar usando técnicas de revestimiento sencillas tales como revestimiento por inmersión.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la estructura química de laca en forma de grano.

La Figura 2 es un espectro de XPS de laca en forma de grano.

La Figura 3 es un espectro de Raman de acero revestido con óxido de grafeno reducido.

25 La Figura 4 es un espectro de XPS de acero revestido con óxido de grafeno reducido.

La Figura 5 es una imagen en retro-dispersión con análisis de EDX de acero revestido con óxido de grafeno reducido.

La Figura 6 es un espectro de Raman de óxido de grafeno reducido sobre acero oxidado.

La Figura 7 es un espectro de Raman de óxido de Cu revestido con óxido de grafeno reducido.

30 La Figura 8 es un espectro de Cu revestido con óxido de grafeno reducido.

La Figura 9 es una imagen en retro-dispersión de Cu revestido con óxido de grafeno reducido con análisis de EDX.

La Figura 10 es un espectro de Raman de acero revestido con óxido de grafeno reducido. El revestimiento se desarrolla usando laca en forma de grano y una disolución de NiCl₂.

35 La Figura 11 son imágenes secundarias y en retro-dispersión de una plancha de níquel revestida con óxido de grafeno reducido con análisis de EDX.

La Figura 12 son datos de XPS de vidrio revestido con óxido de grafeno reducido.

La Figura 13 es una imagen en retro-dispersión de vidrio revestido con óxido de grafeno reducido con análisis de EDX.

La Figura 14 es una microfotografía de TEM de una lámina de óxido de grafeno reducido con patrón de SAED.

40 **Sumario de la invención**

La presente invención proporciona un proceso para desarrollar un revestimiento de óxido de grafeno reducido sobre un sustrato metálico tal como acero, cobre, cinc, níquel, aluminio o aleaciones de los mismos. El revestimiento se puede desarrollar de forma adicional sobre un sustrato de vidrio. El actual proceso comprende revestir por inmersión el sustrato en laca en forma de grano o una disolución de cloruro de níquel (NiCl₂)-laca en forma de grano, seguido de calentamiento en el intervalo bajo atmósfera controlada. Se prepara la laca en forma de grano o la disolución de

45

5 NiCl₂-laca en forma de grano en un alcohol C1-C4 tal como metanol, etanol, isopropanol o alcohol terc-butílico. Preferentemente, se usa alcohol C2-C4. El sustrato se sumerge en la laca en forma de grano o disolución de cloruro de níquel (NiCl₂)-laca en forma de grano, una o más veces y posteriormente se seca al aire. El sustrato seco se calienta posteriormente en atmósfera controlada de Ar/N₂/Ar-H₂/N₂-H₂ a un caudal diferente que varía de 100 a 500 sccm durante un período de 10 a 120 minutos.

Descripción de la invención

10 El grafeno con cierto contenido de oxígeno se denomina óxido de grafeno reducido. La variante de grafeno para la actual invención también presenta un contenido de oxígeno y además, se ha denominado óxido de grafeno reducido a lo largo de la presente invención. La laca en forma de grano es una goma adhesiva y también se conoce como barniz natural. La laca en forma de grano contiene anillos cíclicos de carbono de cinco y seis miembros con grupos funcionales de acetato e hidroxilo ligados a cadena alifática larga como se describe en las figuras 1 & 2. La actual invención hace uso de laca en forma de grano como fuente de carbono para la síntesis de óxido de grafeno reducido. La laca en forma de grano se puede transformar en óxido de grafeno reducido en condiciones experimentales optimizadas, a medida que tiene lugar el reordenamiento de enlaces a través de la retirada de los grupos funcionales de hidroxilo tras el calentamiento. Este proceso soluciona algunos de los problemas asociados al revestimiento de área grande sobre la superficie del metal.

15 En una realización de la presente invención, el proceso de revestimiento de óxido de grafeno reducido sobre un sustrato comprende:

20 (i) preparación de una disolución de laca en forma de grano en un alcohol. En una realización de la invención, el alcohol se escoge entre etanol, isopropanol, alcohol terc-butílico y una mezcla de los mismos. También se puede usar metanol aunque, es tóxico en comparación con los alcoholes C2-C4. La concentración de la disolución de laca en forma de grano varía dentro del intervalo de 10-100 gramos/litro de alcohol. La disolución de laca en forma de grano se prepara por medio de calentamiento de la laca en forma de grano en el alcohol C2-C4 a una temperatura que varía entre 60 y 90 °C durante un período de 10 a 60 minutos para preparar una disolución homogénea.

25 (ii) revestimiento de la disolución viscosa de laca en forma de grano sobre el sustrato. En una realización de la actual invención, el sustrato se escoge entre acero, cobre, níquel y aleaciones de los mismos. En otra realización de la invención, el sustrato es vidrio. El espesor de revestimiento de la disolución de laca en forma de grano sobre la superficie del sustrato se controla variando el número de inmersiones del sustrato en la disolución de laca en forma de grano. En una realización de la actual invención, el sustrato se sumerge en la disolución de laca en forma de grano dentro del intervalo de 1 a 20 veces. El sustrato se seca en atmósfera de aire durante un período de 1 a 10 minutos tras cada inmersión.

30 (iii) calentamiento del sustrato revestido con laca en forma de grano dentro del intervalo de temperaturas de 400 a 1200 °C en atmósfera controlada de Ar/N₂/Ar-H₂/N₂-H₂ a un caudal diferente que varía de 100 a 500 sccm durante un período de 10 a 120 minutos. En una realización de la actual invención, el sustrato se puede calentar usando un horno de electro-calentamiento.

35 En una realización de la actual invención, se añade cloruro de níquel (NiCl₂) a la disolución de laca en forma de grano en el intervalo de peso de 0,001 g a 0,1 g por volumen de 100 a 1000 ml de disolución de laca en forma de grano. Se observó que el espesor del revestimiento de óxido de grafeno reducido sobre el sustrato era de 2-100 nm.

40 Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración del trabajo de la invención en la práctica real y, por tanto, no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la presente invención.

Ejemplo 1

45 Se preparó una disolución de laca en forma de grano por medio de adición de 2 g de laca en forma de grano en disolvente de isopropanol de volumen dentro del intervalo de 100 a 500 ml a una temperatura que varió entre 60 y 90 °C. Se revistió la disolución de laca en forma de grano sobre la superficie del acero, cobre, cinc, níquel, aluminio y sus aleaciones por medio de revestimiento por inmersión seguido de secado al aire a temperatura ambiente. Se varió el espesor de la capa de revestimiento por medio del número de inmersiones. Se calentaron el vidrio y las planchas metálicas revestidas usando un horno de electro-calentamiento en el intervalo de temperaturas de 400-1200 °C en atmósfera controlada de Ar/N₂/Ar-H₂/N₂-H₂ a un caudal de 100 a 500 sccm durante un tiempo de 10 a 120 minutos. Se caracterizó la superficie caliente de acero, cobre, cinc, níquel, aluminio y las aleaciones, usando espectroscopia de Raman, espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X y microscopia electrónica (Figuras 3-9).

Ejemplo 2

55 Se preparó una disolución de laca en forma de grano por medio de adición de 2 g de laca en forma de grano en disolvente de isopropanol de volumen dentro del intervalo de 100 a 500 ml a una temperatura que varió entre 60 y 90 °C. Se preparó la disolución de NiCl₂-laca en forma de grano por medio de adición de NiCl₂ de peso que varió de 0,001 g a 0,1 g en la disolución de laca en forma de grano de un volumen entre 100 y 1000 ml. Se revistió la

5 disolución de laca en forma de grano sobre la superficie del acero, cobre, cinc, níquel, aluminio, aleaciones y vidrio por medio de revestimiento por inmersión seguido de secado al aire a temperatura ambiente. Se calentaron el vidrio y las planchas metálicas revestidas usando un horno de electro-calentamiento en el intervalo de temperaturas de 400-1200 °C en atmósfera controlada de Ar/N₂/Ar-H₂/N₂-H₂ a un caudal de 100 a 500 sccm durante un tiempo de 10 a 120 minutos. Se caracterizaron el vidrio y las planchas metálicas calientes, usando espectroscopia de Raman y espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (Figuras 10 & 11).

Ejemplo 3

10 Se preparó una disolución de laca en forma de grano por medio de adición de 2 g de laca en forma de grano en disolvente de isopropanol de volumen dentro del intervalo de 100 a 500 ml a una temperatura que varió entre 60 y 90 °C. Se revistió la disolución de laca en forma de grano sobre la superficie de vidrio por medio de revestimiento por inmersión seguido de secado al aire a temperatura ambiente. Se varió el espesor de la capa de revestimiento por medio del número de inmersiones. Se calentaron el vidrio y las planchas metálicas revestidas usando un horno de electro-calentamiento en el intervalo de temperaturas de 400-1200 °C en atmósfera controlada de Ar/N₂/Ar-H₂/N₂-H₂ a un caudal de 100 a 500 sccm durante un tiempo de 10 a 120 minutos. Se caracterizó la superficie caliente de
15 acero, cobre, cinc, níquel, aluminio, aleaciones y vidrio usando espectroscopia de rayos-X y microscopia electrónica (Figuras 12-14).

- (i) Los datos de XPS de óxido de grafeno reducido y revestido exhiben la relación de carbono con respecto a oxígeno (C/O) mayor de 39:1 y el máximo completo a la mitad de anchura de C1s es menor de 1,4 eV.
- (ii) Los datos de Raman del óxido de grafeno reducido y revestido exhiben el valor de I_D/I_G menor de 0,8.
- 20 (iii) El número de capas observadas en el óxido de grafeno reducido es de alrededor de 10 a partir de los datos de TEM y Raman (Nature Nanotech, 8, 235, (2013)).
- (iv) La resistencia de la lámina de óxido de grafeno reducido sobre el vidrio es menor de 3 kOhmios.

25 El actual proceso de síntesis de óxido de grafeno reducido sobre un sustrato tiene un número de ventajas. El proceso usa laca en forma de grano como fuente natural de carbono para revestir directamente el óxido de grafeno reducido sobre una superficie metálica. El proceso de revestimiento es muy simple y se puede adaptar fácilmente para revestir superficies de acero o cualquier otra superficie metálica. Además, el proceso no hace uso de ninguna sustancia química peligrosa y además es un proceso respetuoso con el medio ambiente. Se sometió a ensayo y se validó que el actual proceso se puede usar para revestir óxido de grafeno reducido sobre una superficie metálica oxidada.

30 Aunque se han descrito realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención con detalle anteriormente, debería comprenderse de forma evidente que muchas variaciones y modificaciones de los conceptos básicos de la invención mostrados en la presente memoria, que le pueden surgir al experto en la presente técnica, se encontrarán dentro del alcance y espíritu de la presente invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para sintetizar óxido de grafeno reducido a partir de laca en forma de grano sobre un sustrato, que comprende:
- 5 preparar la disolución de laca en forma de grano en un alcohol C2-C4;
- sumergir el sustrato en la disolución de laca en forma de grano una o más veces; y
- calentar el sustrato en el intervalo de temperaturas de 400 °C a 1200 °C en atmósfera controlada de Ar/N₂/Ar-H₂/N₂-H₂ a un caudal de 100 a 500 seem durante un período de 10 a 120 minutos.
- 2.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el sustrato es una plancha metálica.
- 10 3.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el sustrato es una lámina de vidrio.
- 4.- El proceso de la reivindicación 2, en el que la plancha metálica se prepara a partir de un material seleccionado entre el grupo que consiste en acero, cobre, cinc, níquel, aluminio y aleaciones de los mismos.
- 5.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el alcohol C2-C4 comprende etanol, isopropanol y mezclas de los mismos.
- 15 6.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el sustrato es una superficie de acero oxidada.
- 7.- El proceso de la reivindicación 1, que además comprende la etapa de secar el sustrato tras sumergir en la disolución de laca en forma de grano manteniendo el sustrato en atmósfera de aire durante un período de 1 a 10 minutos.
- 20 8.- El proceso de la reivindicación 1, en el que la disolución de laca en forma de grano se prepara por medio de calentamiento de la laca en forma de grano en el alcohol C2-C4 a una temperatura que varía entre 60 °C y 90 °C durante un período de 10 a 60 minutos.
- 9.- El proceso de la reivindicación 1, que además comprende la etapa de añadir cloruro de níquel a la disolución de laca en forma de grano en el alcohol C2-C4.
- 25 10.- El proceso de la reivindicación 1, en el que la concentración de laca en forma de grano está dentro del intervalo de 10-100 gramos/litro de alcohol C2-C4.
- 11.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el sustrato se calienta usando un horno de electro-calentamiento.

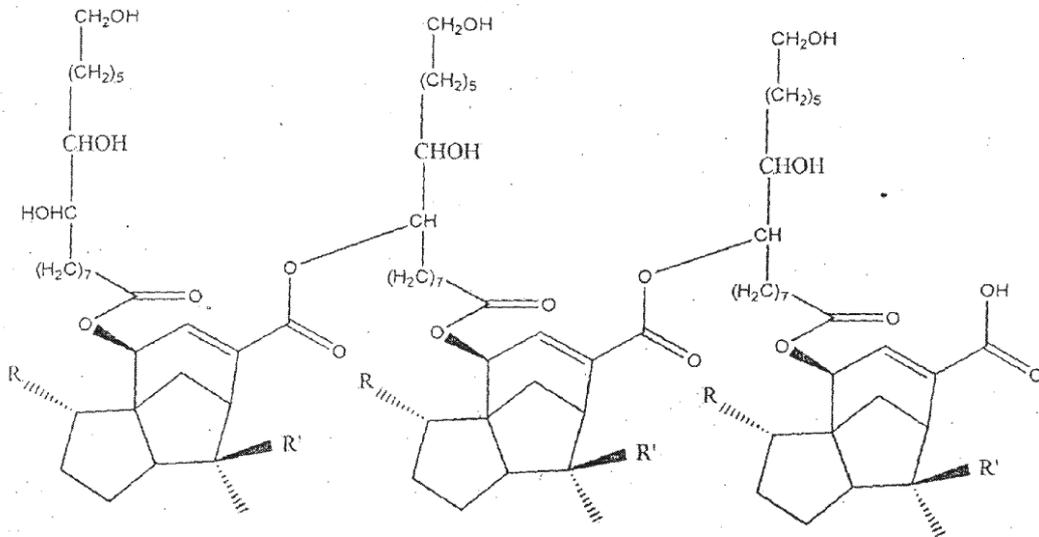


Figura 1

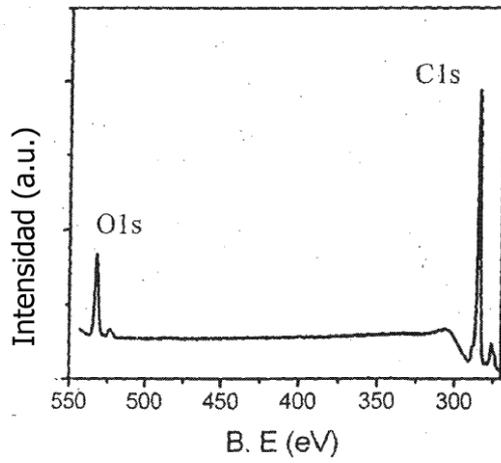


Figura 2

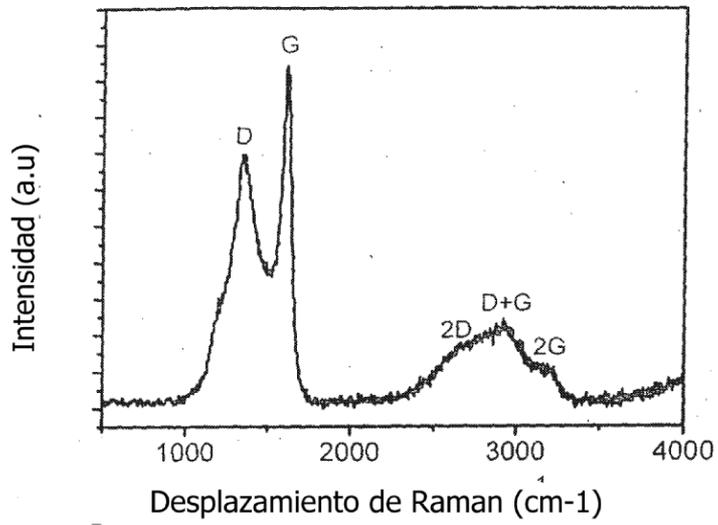


Figura 3

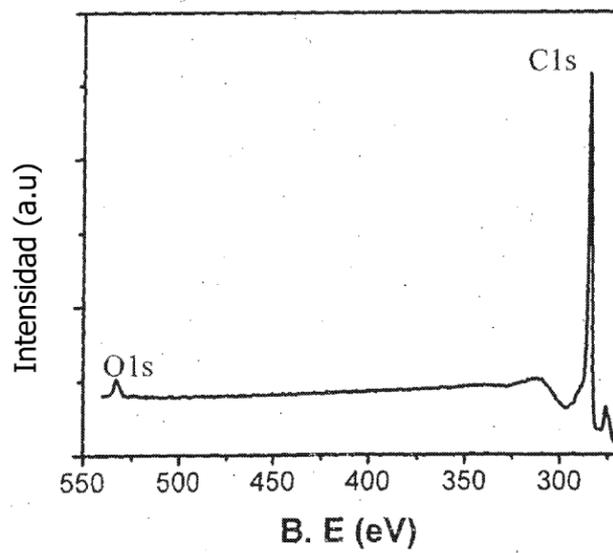
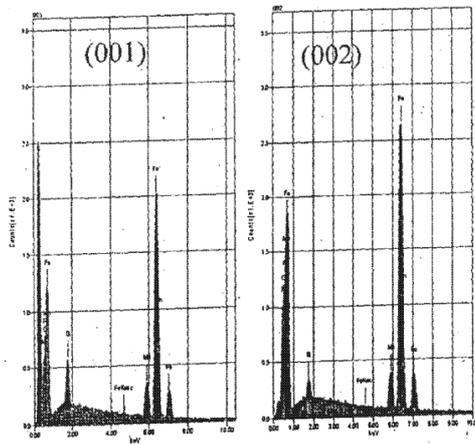
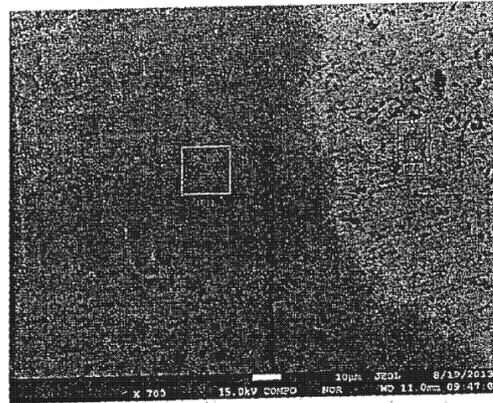


Figura 4



	Fe	O	C	Si	Mn
001[]	58,60	3,33	28,35	1,16	8,56
002[]	84,51	3,20		0,76	11,54
Media	71,55	3,26	28,35	0,96	10,05
Desv. Típ.	9,16	0,05	0,00	0,14	1,05

Figura 5

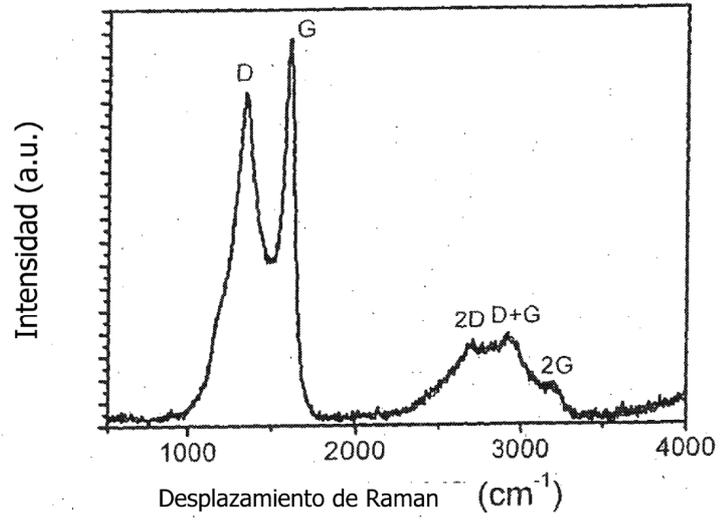


Figura 6

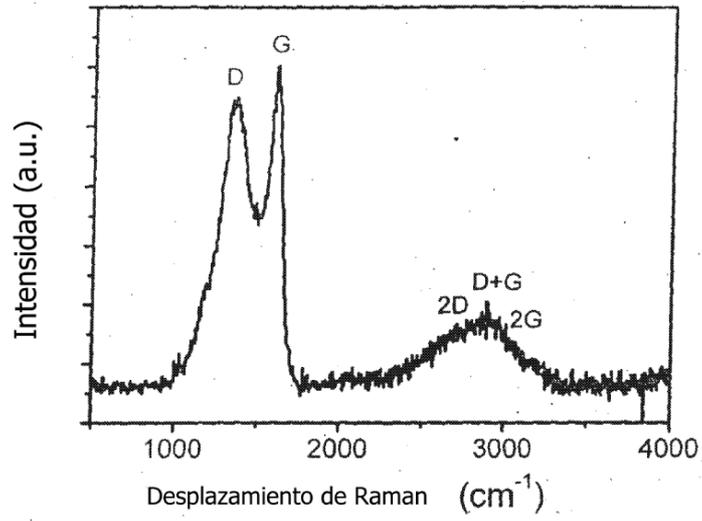


Figura 7

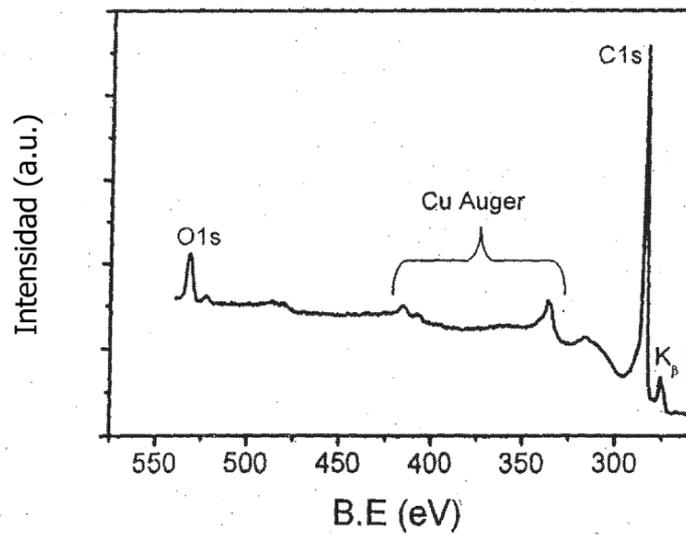


Figura 8

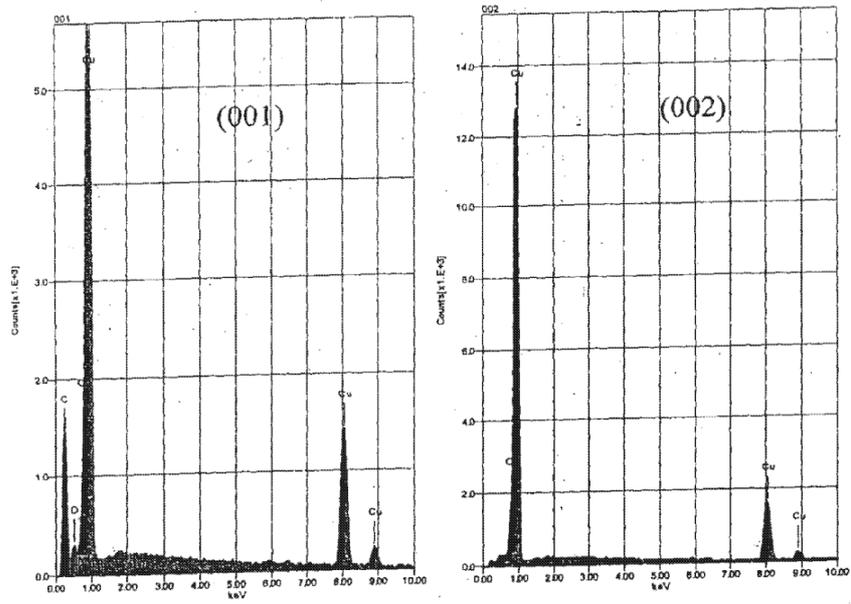
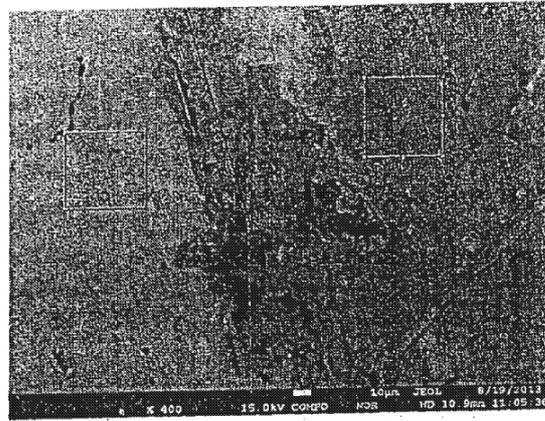


Figura 9

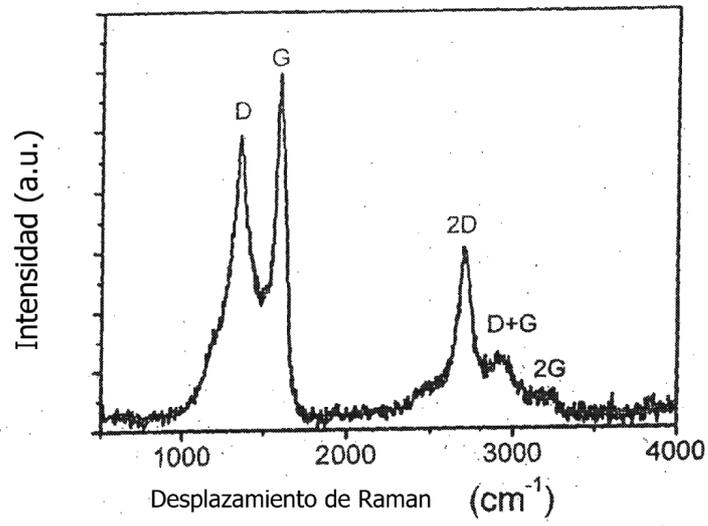
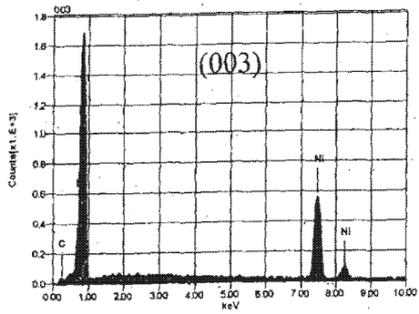
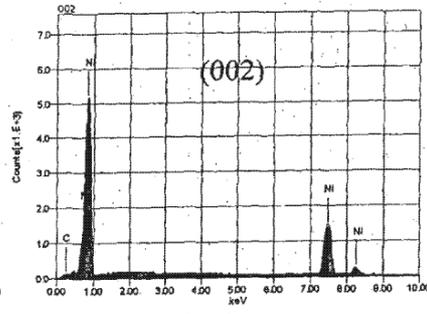
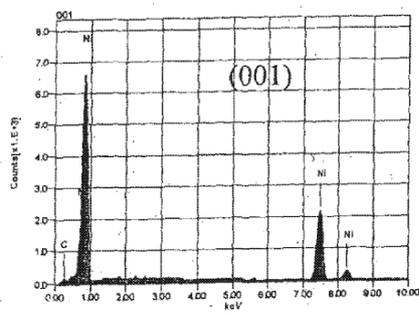
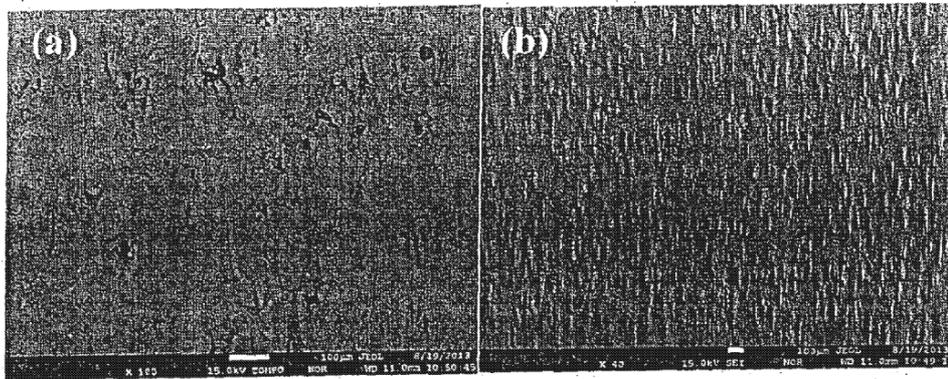


Figura 10



	C	Ni
001[]	1,22	98,78
002[]	1,24	98,76
003[]	0,80	99,20
Media	1,09	98,91
Desv. Típ.	0,17	0,17

Figura 11

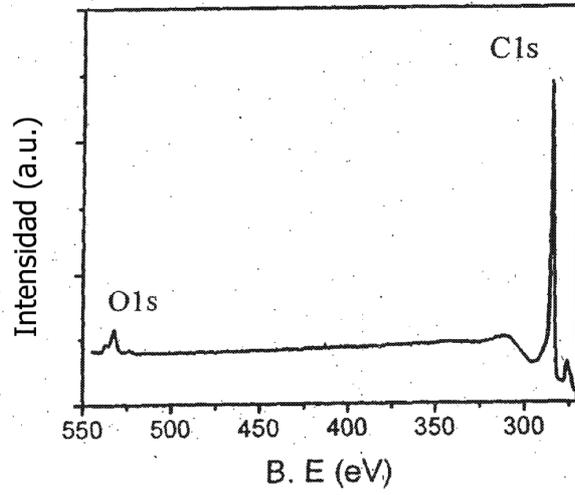
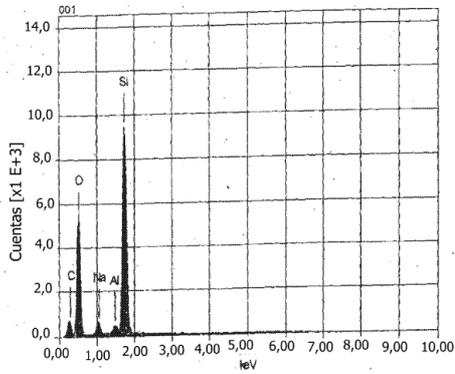
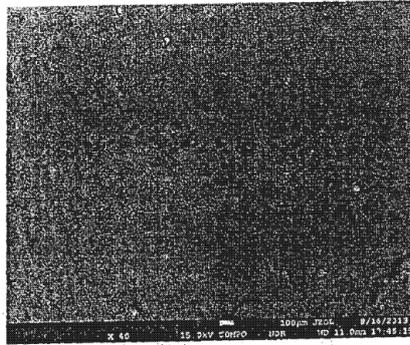


Figura 12



Especie Química	% ms	% moles	Sigma	Neto	Relación K	Línea
C	18,93	27,39	0,38	37319	0,0000000	K
O	47,34	51,42	0,42	300169	0,0000000	K
Na	2,09	1,58	0,29	37716	0,0000000	K
Al	1,16	0,75	0,25	29479	0,0000000	K
Si	30,48	18,86	0,29	766331	0,0000000	K
Total	100,00	100,00				

Figura 13

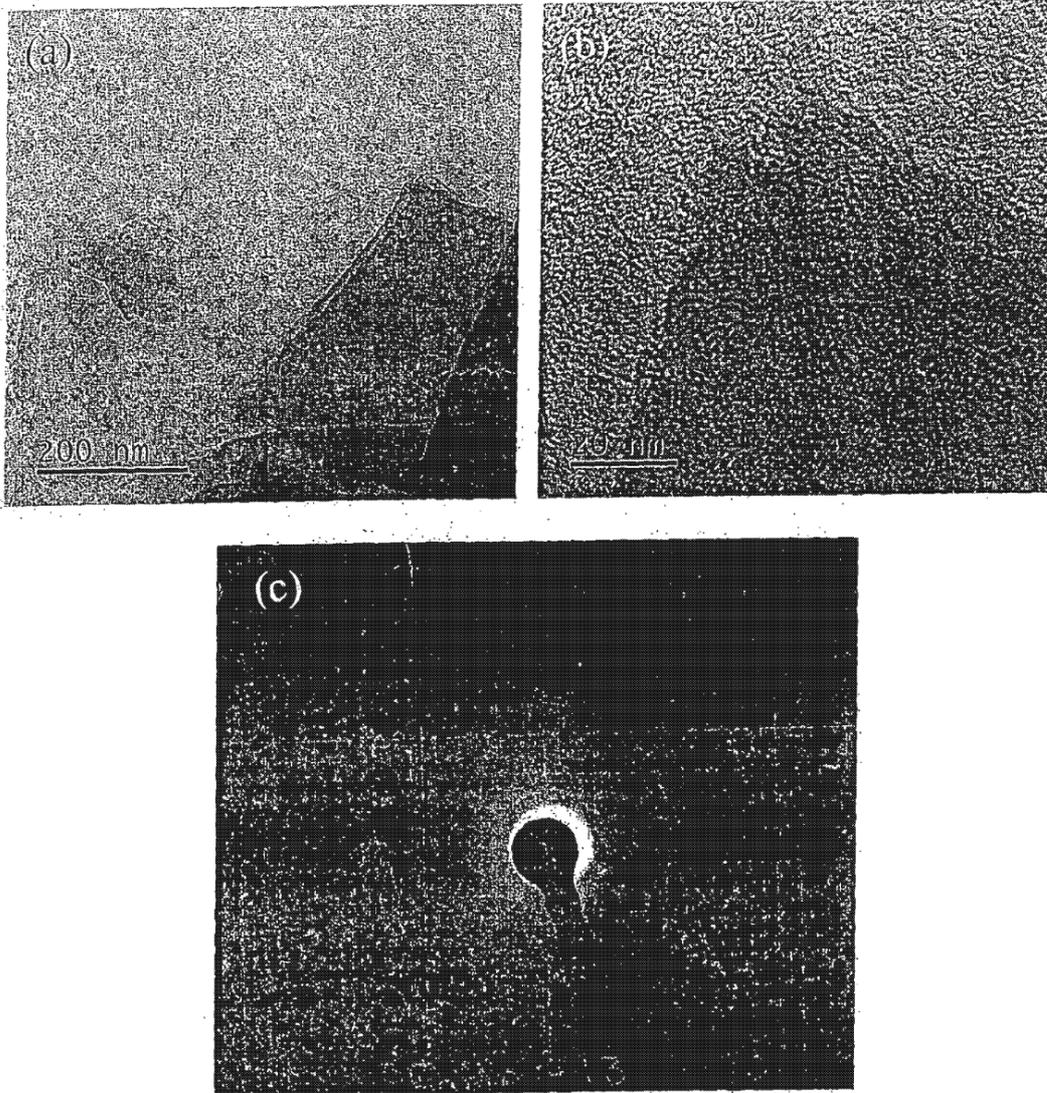


Figura 14