

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 675**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)

C23C 16/26 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C01B 32/184 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2010 PCT/GB2010/051099**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2011 WO11012874**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2010 E 10729930 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2459484**

54 Título: **Producción de grafeno a partir de alcóxido de metal**

30 Prioridad:

27.07.2009 GB 0913011

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

29.01.2018

73 Titular/es:

**APPLIED GRAPHENE MATERIALS UK LIMITED
(100.0%)**

**Office 2 Innovation Centre, Wilton Site, Redcar
Cleveland TS10 4RF, GB**

72 Inventor/es:

COLEMAN, KARL STUART

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 651 675 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producción de grafeno a partir de alcóxido de metal

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a métodos de producción de grafeno. En particular, pero no exclusivamente, la invención se refiere a un método de producción de grafeno aplicando una técnica de deposición química de vapor. Se puede producir grafeno de acuerdo con este proceso como un polvo o una película.

Antecedentes en la técnica

10 El grafeno es el nombre dado a una monocapa de átomos de carbono bidimensional (2D), en la que los átomos están unidos entre sí a través de una estructura reticular hexagonal 2D. El grafeno se puede considerar el bloque de construcción básico de otras diversas formas de carbono: el grafito consiste en capas de grafeno apiladas para formar un material tridimensional (3D), los nanotubos de carbono se describen generalmente como láminas de grafeno enrolladas y los fullerenos son bolas de grafeno de tamaño nanométrico.

15 Se ha propuesto el uso de nanoestructuras en muchas aplicaciones diferentes, en particular, en nanotecnología y en ciencia de materiales. Los nanotubos de carbono y los fullerenos se han utilizado en diversas aplicaciones, pero sus propiedades eléctricas, magnéticas y elásticas se derivan todas ellas de su estructura parental. Sin embargo, el grafeno no ha recibido aún la atención que se ha dedicado a los nanotubos y los fullerenos, debido al problema que supone su fabricación en cantidades a granel para aplicaciones realistas. Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono se pueden desarrollar a través de una serie de métodos diferentes que se pueden utilizar para síntesis continua. Sin embargo, los métodos existentes para crear grafeno no son viables para la producción en masa o a
20 escala industrial.

25 Se ha avanzado bastante en cuanto a las propiedades de este material, sobre todo sus propiedades electrónicas. Los electrones en el grafeno se comportan como partículas relativistas que no tienen masa en reposo y viajan a 10^6 metros por segundo. Este valor significa que son 300 veces más lentos con respecto a la velocidad de la luz en el vacío pero mucho más rápidos que los electrones que viajan en un material conductor ordinario. El grafeno presenta un efecto Hall cuántico a temperatura ambiente y un efecto de campo eléctrico ambipolar, así como la conducción balística de vehículos de carga. El grafeno es un material indicado como solución para resolver el problema de transistores basados en una compuerta de óxido de silicio. A diferencia de otros materiales conocidos, el grafeno mantiene su estabilidad y su conductividad incluso cuando se corta en dispositivos de un nanómetro de anchura. Los transistores de grafeno empiezan a presentar ventajas y un buen rendimiento con espesores por debajo de 10
30 nanómetros – el límite de miniaturización en el que se prevé que falle la tecnología actual del silicio. Se ha demostrado asimismo que una capa de grafeno es un electrodo transparente conductor en un dispositivo.

35 Las investigaciones mecánicas en la estructura de las láminas de grafeno utilizando una punta AFM dieron un módulo de Young de 0,5 Tpa (200 veces más resistente que el acero a escala nanométrica). Este alto valor indica que el grafeno tiene alta resistencia y rigidez que abren sus posibilidades de aplicación en el campo de sistemas nanoelectromecánicos (NEMS) como resonadores y sensores a presión, así como su aplicación como cargas en nanocompuestos.

40 Muchas de las investigaciones anteriores sobre el grafeno y sus propiedades se han realizado en muestras segmentadas mecánicamente a partir de grafito a granel, utilizando a menudo cintas adhesivas o microsegmentación mecánica. Este proceso resulta difícil de aplicar a mayor escala y adolece del problema de que las pequeñas cantidades de grafeno producidas quedan ocultas en las grandes cantidades de los finos copos de grafito. Alternativamente, la oxidación del grafito a granel para dar óxido de grafeno interrumpe las interacciones entre las capas permitiendo su separación cuando se dispersan en un disolvente. Al igual que la oxidación de nanotubos de carbono, el proceso tiene un efecto perjudicial para las propiedades al introducir grandes defectos en la estructura. Para recuperar la estructura de grafeno, se requiere una etapa extra como pueda ser recocido térmico
45 en una atmósfera inerte o reducción utilizando hidracina. La interrupción de las capas de grafito para producir grafeno también se puede conseguir utilizando la exfoliación de la fase líquida utilizando disolventes y tensioactivos, pero también en este caso adolece de unos rendimientos escasos y es necesario utilizar grandes volúmenes de disolvente o tensioactivo.

50 Una investigación más reciente se ha centrado en la producción sintética de grafeno a partir de otras fuentes de carbono. Se ha sintetizado grafeno por pirolisis de betaína y alcanfor (sobre metal níquel), reducción de carburo de silicio y etanol por irradiación de microondas. Asimismo, se conoce la descomposición de hidrocarburos sobre un sustrato metálico para producir grafeno. También recientemente, se han notificado los nanotubos de carbono como fuente de grafeno por oxidación selectiva o “cortado longitudinal” de la pared cilíndrica con permanganato potásico y ácido sulfúrico o gas argón ionizado. Sin embargo, cada uno de estos métodos presenta algún inconveniente común:

(i) bajo rendimiento y síntesis de otras morfologías de carbono durante el procedimiento, lo que limita unos estudios exhaustivos y el desarrollo del material; (ii) el espesor del material que se produce es raramente inferior a 10 nanómetros; y (iii) frecuentemente se requiere un aparato sofisticado (microondas y reactores a alta presión), una atmósfera controlada, alta temperatura (la reducción de carburo de silicio requiere de 1500 a 2000 grados Celsius), etapas que requieren tiempo, catalizadores de metal de transición o mezclas gaseosas altamente inflamables o potencialmente explosivas).

La producción comercial de grafeno para el mercado global se basa actualmente en los métodos de microsegmentación mecánica e intercalación de oxígeno, que requieren tiempo y, además en este segundo caso el contenido en grafeno oxidado sigue siendo alto, con propiedades eléctricas y mecánicas inferiores. Los altos costes de producción se reflejan en el alto precio en el mercado.

En el documento WO 2009/029984 A1 se describe un proceso para producir grafeno en el que se hace reaccionar un metal alcalino con un alcohol para producir un producto solvotérmico que comprende alcóxido de metal. A continuación, se piroliza el producto solvotérmico para producir el grafeno. Un inconveniente de este proceso es que la reacción para formar el producto solvotérmico, en el que se basa el proceso, es un proceso prolongado, que tarda aproximadamente 72 horas. Además, tanto la producción del producto solvotérmico como la etapa de pirolisis han de realizarse necesariamente en un proceso discontinuo. Como resultado, el proceso no es adecuado para la fabricación a escala industrial. Igualmente, la formación del producto solvotérmico genera altas presiones por encima de 100 bar y la adición del metal sodio a una reducida cantidad de alcohol es una reacción muy exotérmica que genera una gran cantidad de calor y el gas hidrógeno explosivo. Dado que la etapa de pirolisis requiere la presencia de oxígeno, el grafeno producido puede oxidarse en óxido de grafeno, reduciendo también este caso el rendimiento del grafeno.

Afirmaciones de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso tal como se define con la reivindicación 1.

Ventajosamente, dicho proceso produce un alto rendimiento de grafeno en comparación con los métodos de la técnica anterior y se puede implementar como proceso continuo. Otra ventaja es que dicho proceso se puede implementar aplicando una tecnología de deposición química de vapor por inyección con aspersión disponible y se puede aplicar a gran escala para la producción de grafeno escala industrial y a nivel de laboratorio. Otra ventaja más es que el proceso se puede utilizar para producir tanto películas como polvos de grafeno. Otra ventaja más del proceso es que se puede aislar fácilmente el grafeno producido ya que los subproductos carbonato metálico e hidróxido metálico son hidrosolubles. Otra ventaja más del proceso es que el carbono obtenido por descomposición térmica del alcóxido es sustancialmente todo grafeno. Otra ventaja más aún es que el proceso ofrece un método económico para la producción de grafeno, ya que los reactivos utilizados son fácilmente asequibles y económicos y el proceso en sí es relativamente rápido y sencillo. Asimismo, no se requiere un catalizador de metal pesado, que podría resultar caro y requeriría un posterior tratamiento del grafeno para eliminar el catalizador.

Preferentemente, el disolvente comprende un alcohol.

Preferentemente, el grupo alquilo del alcohol es igual al grupo alquilo del alcóxido de metal.

El alcohol puede comprender etanol y el alcóxido de metal puede comprender un etóxido de metal.

El alcóxido de metal puede comprender un alcóxido sódico.

El proceso puede comprender además la etapa de vaporización de la solución.

Preferentemente el gas es inerte.

El proceso puede comprender además la etapa del flujo del gas a través de una primera región.

Esto proporciona la ventaja de que la corriente de gas transporta las gotas hacia la primera región y/o a través de ella.

El proceso puede comprender además la etapa del flujo del gas a través de una segunda región, más fría que la primera región, para recoger el grafeno.

Ventajosamente, esta etapa permite la recogida del grafeno de forma continua.

Se puede producir grafeno en polvo.

El proceso puede comprender además la etapa de crecimiento de una película de grafeno sobre un sustrato.

5 Ventajosamente, esto permite la producción de grafeno en la configuración requerida para crear componentes electrónicos. En un trabajo previo, en el que se hace crecer grafeno sobre un sustrato, el sustrato es un catalizador metálico esencial para el crecimiento de grafeno. Sin embargo, la presente invención no se basa en ninguna composición en particular del sustrato para el crecimiento de grafeno. De hecho, el sustrato puede comprender cualquier material, siempre y cuando sea capaz de soportar las condiciones empleadas durante el proceso. Por ejemplo, el sustrato puede comprender un metal, en particular, un metal no catalíticamente activo, como oro, plata o acero. El sustrato puede comprender un plástico de alta temperatura.

10 El sustrato puede comprender al menos uno entre: silicio, óxido de silicio, vidrio y/o carburo de silicio.

Ventajosamente, la presente invención permite el crecimiento de una película de grafeno directamente sobre un sustrato adecuado para producir componentes electrónicos.

El proceso puede comprender además la etapa de controlar la duración del crecimiento de la película.

Ventajosamente, el control de la duración del crecimiento de la película permite seleccionar el espesor de la película.

15 La primera región puede mantenerse a una temperatura por encima de la temperatura del punto de descomposición del alcóxido de metal.

La primera región puede mantenerse a una temperatura en el intervalo de 300 a 1800 grados Celsius.

El proceso puede incluir un proceso de deposición química de vapor.

20 Ventajosamente, el proceso puede llevarse a cabo utilizando los ajustes pertinentes, ya que comparte una tecnología similar a la utilizada para la producción de otras nanoestructuras de carbono, como los nanotubos de carbono.

Preferentemente, el proceso se pone en funcionamiento de forma continua sustancialmente.

El proceso puede comprender además la etapa de lavado del grafeno con agua para eliminar otros productos de la etapa de descomposición térmica.

25 El proceso puede comprender además la etapa de recocido del grafeno.

La etapa de recocido del grafeno puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 400 y 3000 grados Celsius.

La solución de alcóxido de metal puede obtenerse a través de un método distinto a un proceso solvotérmico.

Ventajosamente, esto reduce significativamente el coste y el tiempo requerido para producir grafeno.

30 La solución de alcóxido de metal se puede obtener utilizando al menos una de las siguientes etapas:

adición del metal a un alcohol;

adición de un hidróxido metálico a un alcohol; y/o

adición de un carbonato metálico a un alcohol.

35 Ventajosamente, cada uno de estos métodos produce una solución del alcóxido de metal y no es necesario aislar el alcóxido de metal. Una ventaja en particular en la obtención de la solución de alcóxido metálico añadiendo un carbonato metálico a un alcohol o añadiendo hidróxido metálico a un alcohol, sobre todo cuando se producen grandes cantidades, es que no se requiere el uso de sodio, que es muy reactivo y, por lo tanto, puede ser peligroso y difícil de almacenar de forma segura.

40 Ventajosamente, los alcóxidos metálicos se producen a nivel industrial de esta manera y por tanto son fácilmente asequibles y económicos. En contraste con el método anterior para la producción de grafeno, no es necesario

producir el alcóxido de metal a través de un proceso solvotérmico prolongado y caro.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un proceso, tal como se define en la reivindicación 7.

- 5 Ventajosamente, la producción de un alcóxido de metal para la descomposición en grafeno *in situ* permite llevar a cabo el método de forma continua. En particular, la formación del alcóxido de metal y su descomposición térmica en grafeno puede llevarse a cabo simultáneamente en el mismo aparato. Ventajosamente, esto permite que se pueda introducir el segundo reactivo de forma continua en el aparato de descomposición.

El primer reactivo puede comprender al menos uno entre: un metal, un carbonato metálico y/o un hidróxido metálico; y dicho segundo reactivo puede comprender un alcohol.

- 10 El metal puede comprender sodio.

El alcohol puede comprender etanol.

El primer reactivo puede reponerse de forma intermitente.

Ventajosamente, esto permite llevar a cabo el proceso de una forma continua sustancialmente, sobre todo, en el caso en el que el primer reactivo es un sólido.

- 15 El proceso puede comprender la etapa de fluido de un gas a través de una primera región.

Ventajosamente, el fluido del gas proporciona un medio para transportar el segundo reactivo hasta el emplazamiento del primer reactivo.

El gas puede ser inerte.

El primer reactivo puede mantenerse en un recipiente.

- 20 La ventaja de esta característica es que el grafeno se forma en el recipiente, facilitando de este modo la recogida del grafeno. Para continuar la producción del grafeno, se puede reemplazar el recipiente que contiene el grafeno intermitentemente por un recipiente que contiene el primer reactivo. Alternativamente, se pueden introducir en el ciclo los recipientes que contienen el primer reactivo a través de la primera región del aparato de descomposición.

Se puede producir grafeno en polvo.

- 25 La primera región puede mantenerse a una temperatura en el intervalo de 300 a 1800 grados Celsius.

El proceso se puede poner en funcionamiento de una forma sustancialmente continua.

El proceso puede comprender además la etapa de lavado del grafeno con agua para eliminar otros productos de la etapa de descomposición térmica.

El proceso puede comprender además la etapa de recocido del grafeno.

- 30 La etapa de recocido del grafeno puede realizarse a una temperatura comprendida entre 400 y 3000 grados Celsius.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se describe una realización preferente de la presente invención a modo de ejemplo únicamente, sin limitarla en ningún sentido, haciendo referencia los dibujos adjuntos en los que:

- 35 La Figura 1 ilustra un proceso para la producción de grafeno de acuerdo con una primera realización de la presente invención;

La Figura 2 presenta un aparato adecuado para la producción de grafeno de acuerdo con el método de la presente invención;

La Figura 3 presenta un espectro de Raman (excitación a 632,8 nm) de polvo de grafeno obtenido mediante el uso del método de acuerdo con la presente invención, antes de la purificación del grafeno;

La Figura 4 presenta un porcentaje del peso del análisis termogravimétrico (TGA) del polvo de grafeno obtenido utilizando el método de acuerdo con la presente invención, antes de la purificación (línea negra) y tras la purificación (línea gris);

5 La Figura 5 presenta una derivada del peso normalizado de los datos del TGA de la Figura 4, para polvo de grafeno antes de la purificación (línea negra) y tras la purificación (línea gris);

La Figura 6 presenta una exploración de sondeo de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de grafeno en polvo obtenido mediante el uso del método de acuerdo con la presente invención, antes de la purificación;

La Figura 7 presenta una vista en aumento de la exploración de la Figura 6 en la región del pico C 1s;

10 La Figura 8 presenta una imagen de microscopio de barrido de electrones (SEM) de una partícula de polvo de grafeno antes de la purificación;

La Figura 9 presenta una imagen SEM en aumento de la partícula presentada en la Figura 8;

La Figura 10 presenta un espectro de dispersión de energía de rayos X (EDX) de la partícula presentada en la Figura 8;

15 La Figura 11 presenta una imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de polvo de grafeno purificado obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención, depositado sobre una rejilla de cobre de 300 mallas revestida con carbono Lacey.

La Figura 12 presenta una imagen TEM de alta resolución de una región densa de grafeno depositado sobre una rejilla de cobre de 300 mallas revestida con carbono Lacey con los bordes paralelos al haz de electrones;

20 La Figura 13a presenta una imagen de microscopio de fuerza atómica (AFM) del polvo de grafeno depositado desde una solución en una superficie de mica recién segmentada;

Las Figuras 13b y 13c presentan secciones transversales en altura de la imagen de la Figura 13a, a lo largo de las líneas indicadas con las flechas negras en la Figura 13a;

25 La Figura 14 presenta una imagen SEM de la superficie de una película de grafeno dañada mecánicamente obtenida mediante el empleo del proceso de la presente invención;

La Figura 15 presenta un espectro EDX de una región de la película de grafeno presentada en la Figura 14;

La Figura 16 presenta una exploración de XPS de la película de grafeno presentada en la Figura 14, para la región C 1s; y

30 La Figura 17 ilustra un método para producir grafeno de acuerdo con una segunda realización de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones

35 La Figura 1 ilustra esquemáticamente un proceso para producir un grafeno de acuerdo con una primera realización de la invención. Se proporciona una solución 102 de un alcóxido de metal en una zona de aspersión/aerosol 104. Se introducen gotitas de la solución 102 en una zona de calentamiento 106 como una fina aspersión, bruma o aerosol 108. En una realización preferente, se transportan las gotitas 108 hasta la zona de calentamiento 106 por medio de un gas vehículo 110. En la zona de calentamiento 106, se descompone térmicamente el alcóxido de metal para formar grafeno 112, 114. El grafeno puede formarse como un polvo 112 que se puede recoger en una zona de recogida más fría 116. Asimismo, se puede formar el grafeno como una película fina 114 sobre un sustrato 118 situado en la zona de calentamiento 106.

40 La Figura 2 presenta un aparato adecuado para producir grafeno de acuerdo con el método de la presente invención. El aparato incluye un aspersor 10, un tubo de horno de cuarzo 12 calentado en el interior de un horno 14 y un vaso de recogida 16. El aspersor 10 contiene una solución de alcóxido de metal 18, preferentemente una solución de un alcóxido de metal en un alcohol. El aspersor 10 está conectado a un suministro de gas 20, preferentemente un gas inerte como argón, que pasa a través del aspersor 10 y la tobera 22 para crear una
45 aspersión o una bruma fina o aerosol 24 de la solución de alcóxido de metal. La corriente de gas transporta las gotitas 24 de la solución de alcóxido de metal a través del tubo de horno de cuarzo calentado 12, de manera que el

alcóxido de metal se descompone térmicamente para formar grafeno.

5 El grafeno puede formar un polvo 30, que se deposita en las partes más frías del tubo de horno 12. El polvo de grafeno puede recogerse también en el vaso de recogida 16, tal como se muestra en la Figura 2. El polvo de grafeno cae por su propio peso hasta el fondo del vaso de recogida 16, mientras que el gas se escapa por la salida 34 del vaso de recogida. Alternativamente, o además, se pueden producir películas de grafeno 36 en las paredes del tubo de horno 12 y/o sobre un sustrato 38 situado en una región caliente del horno.

El proceso puede continuar siempre y cuando esté disponible la solución de alcóxido de metal. De esta forma, se puede poner en funcionamiento el proceso como un proceso continuo o casi continuo.

10 Siguiendo con la referencia a la Figura 2, se describe un ejemplo de un proceso para producir grafeno utilizando una solución de etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) en etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

Etapa 1 – Preparación de solución de alcóxido de metal

Se puede obtener etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) por ejemplo por (a) adición de sodio (Na) a etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) o (b) la adición de hidróxido sódico (NaOH) a etanol o (c) adición de carbonato sódico (Na_2CO_3) a etanol. Alternativamente, se puede utilizar etóxido sódico disponible en el mercado, tal como se adquiere.

15 Cuando se utiliza el método (a), se puede dejar el etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) en solución en etanol. Las concentraciones típicas utilizadas varían entre aproximadamente 0,5 M (0,57 g de Na en 50 ml de etanol) y 1,7 M (1,95 g Na en 50 ml de etanol).

20 Para el método (b), se han utilizado concentraciones similares: es decir de aproximadamente 0,5 M (1,0 g de NaOH en 50 ml de etanol) a aproximadamente 1,7 M (3,4 g de NaOH en 50 ml de etanol). En esta reacción, se añade hidróxido sódico (NaOH) a etanol a 60 °C, y se completa la reacción cuando se disuelve todo el NaOH, normalmente en el transcurso de unos minutos. En la reacción se produce agua como subproducto y se puede eliminar por adición de tamices moleculares 3A, filtrándose la solución para eliminar los tamices. No obstante, no es esencial eliminar el agua.

25 Para el método (c), se hace reaccionar carbonato sódico (Na_2CO_3) con etanol a temperaturas de reflujo y se puede eliminar el agua por adición de tamices moleculares 3A, aunque no es esencial. Partiendo de 2 g de Na_2CO_3 y 100 ml de etanol, se produce 0,1 g de etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) al cabo de 12 horas. También en este caso, las concentraciones típicas oscilan entre aproximadamente 0,5 M y aproximadamente 1,7 M.

Asimismo, solución de etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) (en etanol), tal como se adquiere, a las concentraciones que se han descrito, también funciona igual de bien.

30 Las concentraciones de etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) que se han dado, son simplemente un ejemplo y pueden estar por encima y por debajo de los valores descritos. Sin embargo, la concentración de saturación (por tanto, la máxima) de etóxido sódico en etanol se consigue a 21 % en peso, que es aproximadamente 3 M. La concentración de la solución de etóxido sódico utilizada se varía de acuerdo con la aplicación deseada. Por ejemplo, cuando se producen películas de grafeno, se emplea una concentración de etóxido sódico relativamente baja (p.ej., 0,5 M),
35 mientras que cuando se produce polvo de grafeno, se utiliza una concentración relativamente alta (p.ej., 1,7 M).

Etapa 2 – calentamiento del tubo de horno

Una vez preparada la solución 18, se introduce en el aspersor 19, que se conecta después al tubo de horno 23 que está alojado dentro del horno 14. En esta realización, el aspersor 10 tiene un volumen de aproximadamente 1 litro y el tubo de horno 12 es un tubo de cuarzo 12 que tiene una longitud de 900 mm y un diámetro de 28 mm. Sin
40 embargo, el tubo de horno 12 puede tener cualquier longitud y diámetro y puede estar fabricado con cualquier material siempre y cuando soporte la temperatura y las condiciones alcalinas/básicas del proceso. A continuación, se hace fluir el gas inerte 20 a través del sistema (es decir, a través del aspersor 10, el tubo de horno 12 y el vaso de recogida 16) a 70 ml/min. El gas inerte puede ser argón, si bien es posible utilizar cualquier gas inerte. A este caudal (70 ml/min), no se produce la aspersión. Durante este período, se calienta el horno 14 a 900 grados Celsius a una
45 velocidad de 20 grados Celsius por minuto y después se mantiene a esta temperatura a lo largo del proceso. La temperatura del horno 14 solamente debe ser superior a la del punto de descomposición del alcóxido de metal, que es 300 grados Celsius en el caso de etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) y 350 grados Celsius en el caso de metóxido sódico (NaOCH_3). Se puede utilizar una temperatura más alta. En esta realización, se puede emplear una temperatura más alta que sea práctica para un horno de tubo, p.ej., aproximadamente 1800 grados Celsius.

50 Etapa 3 – Producción de grafeno

Una vez que el horno 14 ha alcanzado la temperatura requerida, se genera una aspersión /bruma fina /aerosol 24 de etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) en etanol aumentando el caudal del gas inerte 20 a través del aspersor 10 a un caudal de 170 ml/min. Se puede ajustar el caudal por encima o debajo de este valor. Sin embargo, si el caudal es demasiado bajo no se generará la aspersión y si es demasiado alto, la aspersión pasará rápidamente por el tubo de
 5 horno 12, solo con una reacción mínima. Si el caudal es demasiado alto, se puede producir un chorro de líquido en lugar de una aspersión. El caudal mínimo requerido para producir una aspersión depende del aspersor real utilizado, en particular el tamaño de la tobera del aspersor.

La bruma/aspersión/aerosol 24 generada en la tobera 22 del aspersor 10 se transporta por el tubo de horno 12 que se mantiene a 900 grados Celsius (véase lo anterior). En un experimento normal, se introducen por aspersión
 10 aproximadamente 40 ml de una solución 1,7 M de etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$) en etanol en el tubo de horno 12. Con un caudal de gas argón de 170 ml/min, esto tardaría aproximadamente 20 – 30 minutos.

La solución de etóxido sódico 18 introducida por aspersión en el tubo de horno 12 caliente sufre una descomposición térmica para producir polvo de grafeno 30 y películas de grafeno 36. En el aparato de la presente realización, la zona caliente uniforme del horno 14 se extiende aproximadamente 10 cm a cada lado del centro. Fuera de esta
 15 región, es probable que se produzca un gradiente de temperatura. El polvo de grafeno 30 se deposita sobre las partes más frías del tubo de horno de cuarzo 12 y se puede recoger en un vaso 16 conectado al extremo opuesto del tubo de horno 12 de la unidad de aspersor 12, tal como se muestra en la Figura 2. El rendimiento de carbono es aproximadamente 5 - 10 %, sobre la base de la masa de etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$). Sin embargo, es difícil determinar el rendimiento con precisión, ya que a veces no se recupera todo el grafeno porque se puede pegar en
 20 las paredes del tubo de horno 12.

Alternativamente, o al mismo tiempo, se producen películas de grafeno 36 en las paredes del tubo de horno 12. Se puede producir una película de grafeno 36 sobre un sustrato 38 situado en la zona caliente del tubo de horno 12. Se puede utilizar cualquier sustrato siempre y cuando sea capaz de soportar la temperatura del horno. Por ejemplo, se han hecho crecer películas de grafeno 36 sobre sustratos 38 que comprenden silicio (Si) u óxido de silicio (SiO_2)
 25 situados en la zona caliente del tubo de horno 12. Alternativamente, el sustrato puede comprender un metal, en particular, un metal no catalíticamente activo como oro, plata o acero, o puede comprender un vidrio o un plástico de alta temperatura.

Para producir una película de grafeno 36, pueden emplearse las mismas condiciones que las descritas anteriormente, con la excepción de que se emplean concentraciones relativamente bajas de etóxido sódico (por ejemplo soluciones 0,5 M o inferiores) y/o se reduce el período de aspersión (por ejemplo, unos minutos). El caudal del gas inerte 20 se varía también para controlar la cantidad de la solución de etóxido sódico suministrada a la zona caliente del tubo de horno 12. El espesor de la película 36 puede controlarse controlando el período de aspersión, produciendo los periodos de aspersión más prolongados películas más espesas. Se obtuvo un espesor de película de 350 nm sobre una superficie de SiO_2 utilizando una solución 1,7 M de etóxido sódico en etanol, introducida por
 30 aspersión en un horno a 900 grados Celsius durante 20 minutos, utilizando un caudal de argón de 170 ml/min. Se hicieron crecer películas más finas (aprox. 20 - 30 nm) sobre Si utilizando una solución 0,5 M introducida por aspersión en un horno a 900 grados Celsius durante 6 minutos a un caudal de argón de 170 ml/min.

Etapa 4 – Recogida y purificación de grafeno

Después de detener la aspersión se enfría el tubo de horno 12 a temperatura ambiente haciendo fluir argón (a un caudal de 70 ml/min antes de abrirlo a la atmósfera.
 40

Se recogen los productos 30, 36 de las paredes del tubo de horno 12 y el vaso de recogida 16 y, a continuación, se purifican de carbonato sódico (NaCO_3) e hidróxido sódico (NaOH) que se forman en la reacción. Esto se puede conseguir por sonicación del producto sólido negro en agua (por ejemplo, utilizando 10 mg de sólido por cada 5 ml de agua) seguido de acidificación de la solución resultante utilizando ácido clorhídrico (HCl a una concentración de 5
 45 M) hasta que se alcanza un pH de 1,0. A continuación, se centrifuga la suspensión (a 11.000, 15557 g) durante 20 minutos, se decanta el sobrenadante y se reemplaza con agua de alta pureza y se somete a sonicación la suspensión y se vuelve a centrifugar una vez más. Se repite este proceso hasta que el sobrenadante es un pH neutro. Finalmente, se aísla el sólido de grafeno por filtración sobre una membrana de nilón que tiene un tamaño de poro de 0,2 micrómetros. Se puede recoger además el grafeno sólido a altas temperaturas 400 – 3000 grados
 50 Celsius durante varias horas para mejorar la cristalinidad.

Datos analíticos

La Figura 3 presenta el espectro Raman de grafeno producido. El material producido presenta el pico de banda G (carbono grafitico) característico a $\text{aprox.}1580\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los valores previamente registrados para grafeno. Se observó la banda G' a 2674 cm^{-1} , la presencia de una banda D a $\text{aprox.}1350\text{ cm}^{-1}$ podría indicar la
 55 presencia de algunos defectos o simplemente la presencia de excitación de los numerosos bordes de las partículas

de grafeno en el área del material extraído como muestra.

La Figura 4 presenta los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) en aire del sólido de grafeno producido recuperado del horno. El análisis TGA indicó que el sólido de grafeno producido tenía un peso residual de 55 % a 700 grados Celsius. Se redujo este residuo 8 % a 700 grados Celsius tras la purificación utilizando el proceso antes descrito.

La temperatura de degradación del material también aumenta de aprox. 400 grados Celsius para el polvo de grafeno producido a 620 grados Celsius para el grafeno purificado, que es una temperatura de degradación esperada para el grafeno, tal como se muestra en la Figura 5.

La Figura 6 muestra los resultados de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) del sólido producido, que confirman que los subproductos presentes en el material producido son predominantemente sales de sodio que tienen 15 % de contenido en sodio (pico 1s de Na a 1072 eV). Con una inspección más detenida del pico de carbono, presentado en la Figura 7, se observó el característico pico C 1s para el carbono grafitico a 284.6 eV y un pico a 289.4 eV (característico de las sales de carbono). XPS mostró también la efectividad de la etapa de purificación, demostrando una extensa reducción del contenido sódico (0,97 a %) y la desaparición del pico de carbonato en la región C 1s. De manera similar, los datos indican la formación de grafeno en contraste con el óxido de grafeno o grafeno altamente desordenado y no hay ningún saliente significativo (característico de los grupos C-O o C=O) presente en el pico de carbono grafitico a 284.6 eV en la Figura 7.

Al utilizar la microscopia de barrido electrónico (SEM) es posible investigar la estructura del material en polvo producido retirado del horno. La Figura 8 presenta una imagen SEM de una partícula del polvo de grafeno producido. Los distintos tamaños de partícula pudieron definirse como comprendidos entre 1 y 100 micrómetros. Al aumentar la amplificación de la partícula presentada en la Figura 8, se observaron pequeñas estructuras en haces en la superficie y embebidas en la partícula, tal como se puede observar en la Figura 9. Estos haces tenían una estructura de tipo lámina aparente, lo que indica que eran aglomerados de grafeno posiblemente encerrados dentro de partículas grandes de sales metálicas. La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) mostró estas estructuras compuestas principalmente de carbono con pequeñas cantidades de sodio y oxígeno presentes, tal como se muestra en la Figura 10.

Se utilizó microscopía de transmisión electrónica (TEM) para investigar mejor la estructura de grafeno. Al depositar una solución diluida del material purificado sobre una rejilla de cobre de 300 mallas revestida con carbono Lacey, es claramente visible la estructura de tipo lámina del grafeno, como en la Figura 11. Cabe destacar que no se observó ninguna otra estructura de nanocarbono, como espirales, lazos, fibras, nanotubos o grafito. La imagen desplegada en la Figura 11 presenta una lámina de grafeno establecida en la parte superior de una segunda lámina. Las láminas varían en cuanto a la dimensión pero normalmente son de unos micrómetros de tamaño. En la Figura 12 se muestra una imagen TEM de alta resolución de una región densamente rellena con grafeno, con los bordes paralelos al haz de electrones. Se muestran las áreas en las que está presente el grafeno de pocas capas y la separación entre capas de aproximadamente 0,35 nm está claramente visible, lo que proporciona una sólida prueba de la producción de grafeno bien ordenado y cristalino.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica muy extendida para caracterizar nanoestructuras. A partir de la imagen AFM del material purificado presentado en la Figura 13a, se observaron estructuras de tipo lámina de 2-3 micrómetros de tamaño. El análisis seccional de la partícula de grafeno presentado en las Figuras 13b y c demuestra que es plano y, en este caso, tiene una altura comprendida entre 0,8 y 1 nm, lo que indica podrían estar presentes hasta 4 capas en esta partícula en concreto.

Las mediciones de la conductividad pueden dar una buena idea de la naturaleza del material producido. El negro de carbono y el óxido de grafeno tienen conductividades muy bajas, variando las del primero entre 10^{-6} y 10^{-8} S m⁻¹ y siendo el segundo un aislante efectivo. Se midió la conductividad en volumen del grafeno sólido producido en este punto, holgadamente compactado en una película por filtración al vacío de una dispersión de grafeno en etanol con el resultado de 0,03 S m⁻¹, lo que demuestra una conductividad mucho más alta en línea que la esperada para grafeno. Con fines comparativos, la conductividad en plano de grafito está en la región de 10^3 S m⁻¹.

Las películas producidas a través del proceso de la presente invención tienen propiedades espectroscópicas similares a las del polvo de grafeno. En la Figura 14 se muestra una imagen SEM de una película dañada mecánicamente de forma deliberada, de aproximadamente 300 nm de grosor crecida sobre una superficie de cuarzo.

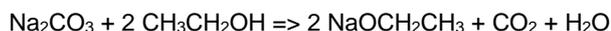
En la Figura 15 se muestra la espectroscopia EDX muestra que la película de grafeno está compuesta predominantemente de carbono. Un espectro de EDX de una región de la película de grafeno obtenida a través del proceso de la presente invención.

La Figura 16 presenta un espectro XPS para la película de grafeno que presenta un pico C 1s característico para el carbono grafitico en 284.6 eV. Al igual que el polvo de grafeno descrito anteriormente, se descarta el óxido de grafeno o el grafeno altamente desordenado ya que no hay ningún saliente significativo (característico de los grupos C-O o C=O) presentes en el pico C 1s grafitico C 1s en 284.6 eV.

- 5 Se midió la resistencia de lámina de la película de grafeno utilizando una sonda de 4 puntas en la geometría de van der Pauw, con el resultado de un promedio de $22,6 \text{ k}\Omega^{-1}$, que está en línea con otros valores registrados para películas de grafeno.

De momento, se lanza la hipótesis de que el etanol en el ejemplo anterior actúa principalmente como vehículo para el etóxido sódico. Los alcóxidos de metal son sólidos que tienen una baja presión de vapor, de manera que resulta difícil obtener un vapor de alcóxido de metal suficiente para producir cantidades útiles de grafeno a través de la descomposición térmica de un vapor de alcóxido de metal puro. Una ventaja de la presente invención es por lo tanto que, utilizando una solución de alcóxido de metal, es posible introducir cantidades relativamente grandes del alcóxido en la zona de reacción para obtener un rendimiento y una tasa de producción de grafeno relativamente altos.

- 15 Sin embargo, además del etanol que actúa como vehículo, es probable que los subproductos de la descomposición térmica del etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$), carbonato sódico (Na_2CO_3) e hidróxido sódico (NaOH), reaccionen con la corriente/bruma de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) en la zona caliente para regenerar etóxido sódico como:



y

- 20 $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{NaOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Por lo tanto, es probable que el rendimiento de grafeno dependa de la presencia de etanol así como etóxido sódico ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$).

El proceso descrito es generalmente un proceso de deposición química de vapor (CVD). Sin embargo, el proceso de acuerdo con la presente invención presenta varias ventajas con respecto a los métodos de deposición química de vapor (CVD) utilizados anteriormente para producir grafeno, que implicaban el uso de CVD para hacer reaccionar metano e hidrógeno sobre un catalizador de metal de transición. La presente invención no requiere ningún catalizador de metal de transición, con lo que se reduce el coste de producción de grafeno y se evitan las dificultades que implica la eliminación del catalizador del producto. Asimismo, la presente invención proporciona un proceso a través del cual se pueden hacer crecer películas de grafeno directamente sobre cualquier sustrato deseado, como por ejemplo, un sustrato como silicio, óxido de silicio o carburo de silicio y, en virtud del cual, se evita la etapa de transferir una película desde un catalizador metálico al sustrato requerido. Asimismo, en la presente invención, no se forma ninguna otra estructura de carbono, en contraste con CVD catalizada con metal de transición, pudiéndose utilizar condiciones similares para fabricar nanotubos de carbón. Por otra parte, en la presente invención, los subproductos que no son carbono son hidrosolubles, se pueden eliminar fácilmente y se pueden reciclar para obtener más etóxido sódico.

Si bien, en el ejemplo descrito, se utiliza etóxido sódico en etanol, es posible llevar a cabo el proceso utilizando cualquier alcóxido de metal (por ejemplo, MOR, en el que el metal M es uno entre sodio (Na), potasio (K) o litio (Li) o $\text{M}_2(\text{OR})_2$ en el que el metal M es magnesio (Mg) y en el que R es cualquier grupo alquilo como metilo, etilo, propilo, butilo, o cadenas más largas y variaciones de los mismos). De manera similar, se puede emplear cualquier alcohol ($\text{R}'\text{-OH}$). Preferentemente, el grupo alquilo (R) del alcóxido y el grupo alquilo (R') del alcohol en el que se disuelve son los mismos que en el ejemplo de etóxido sódico /etanol que se ha descrito. Sin embargo, no es esencial que el alcohol se ajuste al alcóxido. Por otra parte, aunque el disolvente es preferentemente un alcohol, es posible utilizar otros disolventes, en particular disolventes polares siempre y cuando el alcóxido no reaccione con el disolvente.

Se pueden emplear diversos métodos para producir la solución de alcóxido de metal y el alcóxido de metal o su solución se pueden comprar listas para usar. Por ejemplo, se puede obtener un alcóxido de metal a través de cualquiera de los siguientes métodos: adición de un metal a un alcohol, adición de un hidróxido de metal a un alcohol o adición de un carbonato de metal a un alcohol. En cada uno de estos casos, se puede disolver el alcóxido de metal en alcohol para producir la solución. En el caso de la adición del metal a un alcohol, se puede producir el alcóxido de metal como solución en el alcohol no necesitándose su aislamiento. Alternativamente, es posible utilizar alcóxido de metal o solución de alcóxido de metal disponible en el mercado. El alcóxido de metal no necesita tratamiento a través de ningún proceso especial.

Tal como se ha mencionado antes, la aspersión de la solución de alcóxido de metal en el tubo de horno se puede continuar siempre y cuando se disponga de solución de alcóxido de metal. El proceso de acuerdo con la presente

invención se puede implementar por lo tanto como un proceso continuo proporcionando un suministro continuo de solución de alcóxido de metal al aspersor. Se pueden producir películas de grafeno sobre sustratos en un proceso discontinuo o trasladando los sustratos a través de la zona caliente del horno con una cinta transportadora para depositar las películas de grafeno sobre un gran número de sustratos de manera sustancialmente continua.

- 5 La tasa de producción del grafeno se puede controlar controlando la concentración de la solución de alcóxido de metal y/o el caudal del gas. Concentraciones más altas de solución de alcóxido de metal proporcionan una mayor tasa de producción de grafeno. La cantidad de material que entra en la zona caliente se puede controlar asimismo mediante la tasa de aspersión que se puede variar controlando el caudal de gas a través de la unidad de aspersión. El flujo de gas puede controlarse con controladores del flujo de masa electrónicos, si bien es posible emplear
10 simples válvulas o medidores de burbuja. La temperatura del horno también puede variar en torno a cualquier temperatura por encima del punto de descomposición del alcóxido de metal.

- En una realización descrita anteriormente, se hace fluir el gas inerte de forma continua a través del tubo de horno 12 durante la formación de grafeno en el aparato descrito, se utiliza un aspersor simple. Sin embargo, las personas especializadas en la técnica podrán apreciar que se podrían utilizar diversos aparatos de aspersión. En particular, es
15 posible utilizar diversos dispositivos de aspersión, entre los que se incluyen, sin limitarse a ellos, inyección de líquido, dispositivo de bomba de jeringa, atomizadores, nebulizadores y nebulizadores ultrasónicos. Se pueden producir gotitas de varios tamaños. Asimismo, se podría introducir por aspersión la solución directamente en una zona caliente evacuada, en lugar de utilizar un gas vehículo para transportar las gotitas a través de la zona caliente. Se pueden vaporizar las gotitas rápidamente calentadas antes de la descomposición térmica, aunque es posible que
20 tenga lugar la descomposición térmica directamente desde la fase líquida.

- El aparato descrito utiliza un tubo de horno, pero se podría utilizar cualquier vaso o cámara que pueda calentarse y en el que se puedan introducir las gotitas de alcóxido de metal en solución. El tubo de horno calentado, vaso o cámara, puede tener cualquier tamaño. El vaso de recogida o cámara podría incluir un filtro en el que se recoge el polvo sólido y por el que pasa el gas. En el aparato descrito, el tubo de horno calentado se muestra en horizontal.
25 Sin embargo, es posible utilizar un tubo de horno verticalmente y añadirse las soluciones de alcóxido de metal desde la parte superior como un líquido que fluye o como gotitas de vapor. En la configuración vertical, se puede recoger simplemente el polvo de grafeno producido desde la parte inferior después de su sedimentación en una cámara de recogida de cualquier dimensión, y se puede reciclar el gas.

- En la Figura 17 ilustra un método para producir grafeno de acuerdo con una segunda realización de la presente invención. Este método es similar al método de la primera realización, en el sentido de que se descompone térmicamente el alcóxido de metal para producir grafeno en una región caliente 200 del aparato de descomposición 202. Sin embargo, en la segunda realización, se produce el alcóxido de metal *in situ*, en la región caliente 200. Se proporciona un primer reactivo en forma de carbonato sódico, en un recipiente 204 en una región caliente 200 de un tubo de horno 206. Se introduce un segundo reactivo 208, en forma de etanol, en la región caliente 200 por
30 aspersión. El etanol reacciona con el carbonato sódico para producir un alcóxido de metal en forma de etóxido sódico que se descomponen térmicamente para producir grafeno en forma de polvo de grafeno que se recoge en el recipiente 204.

Se retira el recipiente 204 para recoger el grafeno y se introduce otro recipiente del primer reactivo en el tubo de horno 206 para que pueda continuar la producción de grafeno de una forma sustancialmente continua.

- 40 El tubo de horno 206 utilizado en la segunda realización puede ser el mismo que el utilizado en la primera realización y se ha descrito anteriormente. La velocidad de calentamiento es exactamente como la anterior, salvo que la temperatura final es ahora 800 grados Celsius para estar por debajo de 851 grados Celsius, el punto de descomposición del carbonato sódico. El flujo de etanol y de argón también es el mismo. El calentamiento hasta 800 grados Celsius se lleva a cabo con un caudal de argón de 70 ml/min que se aumenta a 170 cuando se alcanza la
45 temperatura requerida, a la que se introduce por aspersión el etanol en el horno. Se coloca el carbonato sódico (normalmente 1,5 g, aunque varía según el tamaño del recipiente 204 utilizado) en un recipiente 204 en el centro del horno 106 y la aspersión de etanol 208, que se vaporiza a estas temperaturas, pasa simplemente por la parte superior del carbonato que produce el etóxido sódico que se descompone inmediatamente en grafeno mas carbonato sódico e hidróxido sódico.

- 50 Se puede purificar el polvo de grafeno recogido tal como se ha descrito en la etapa 4 de la primera realización.

Aunque el método de acuerdo con la segunda realización ha sido descrito con carbonato sódico y etanol como reactivos primero y segundo, respectivamente, es posible utilizar otros reactivos. Por ejemplo, se pueden utilizar otros carbonatos metálicos y/u otros alcoholes. En la descripción de la primera realización anterior, se han dado ejemplos de otros alcóxidos de metal que se pueden utilizar.

- 55 La producción de grafeno continua siempre y cuando se disponga de los reactivos primero y segundo. Tal como se

5 ha descrito, la descomposición térmica del alcóxido de metal produce el carbonato e hidróxido del metal como subproductos. Estos subproductos pueden reaccionar a su vez con el primer reactivo para producir grafeno. Los reactivos primero y segundo pueden reponerse de forma continua o intermitente para poner en funcionamiento el proceso de forma sustancialmente continua. Por ejemplo, para llevar a cabo el proceso a escala comercial, se puede utilizar un horno de tubo vertical y verterse simplemente el carbonato sódico a través de él al tiempo que se introduce por aspersión etanol. A continuación, se podría recoger simplemente el grafeno en el fondo.

Las personas especializadas en la técnica podrán apreciar que las realizaciones expuestas han sido descritas a modo de ejemplo y no en un sentido limitativo en absoluto y que son posibles diversas alteraciones y modificaciones sin por ello alejarse del alcance de la invención, tal como se definen en las reivindicaciones adjuntas.

10

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir grafeno, caracterizado por la etapa de:
- introducir una solución (102) de un alcóxido de metal en un disolvente en un aparato de descomposición, en el que la etapa de introducir la solución incluye crear gotitas que comprenden una aspersión o bruma o aerosol (108) de la solución de alcóxido de metal, en el que el aparato de descomposición incluye una primera región (106) que tiene una temperatura suficientemente alta para causar la descomposición térmica del alcóxido de metal, para producir grafeno y en el que se crean las gotitas y se introducen en una corriente de gas (110).
- 5
2. Un proceso de acuerdo con reivindicación 1, que comprende además al menos uno de los siguientes elementos:
- (i) en el que el disolvente comprende un alcohol;
- 10 (ii) en el que el disolvente comprende un alcohol y en el que el grupo alquilo es el mismo grupo alquilo del alcóxido de metal;
- (iii) en el que el disolvente comprende un alcohol y en el que el alcohol comprende etanol, y el alcóxido de metal comprende un etóxido de metal.
- (iv) en el que el alcóxido de metal comprende un alcóxido sódico; y /o
- 15 (v) que comprende además la etapa de vaporización de la solución.
3. Un proceso de acuerdo con reivindicación 1 o 2, que comprende además al menos uno de los siguientes elementos:
- (i) en el que el gas es inerte;
- (ii) que comprende la etapa de hacer fluir el gas a través de la primera región; y/o
- 20 (iii) que comprende además la etapa de hacer fluir el gas a través de una segunda región (116), más fría que la primera región, para recoger el grafeno.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la etapa de hacer crecer una película de grafeno sobre un sustrato (118).
5. Un proceso de acuerdo con reivindicación 4, que comprende además al menos uno de los siguientes elementos:
- 25 (i) en el que el sustrato comprende al menos uno entre: silicio, óxido de silicio, vidrio y/o carburo de silicio;
- (ii) que comprende la etapa de controlar el espesor de la película de grafeno; y/o
- (iii) que comprende la etapa de controlar la duración del crecimiento de la película.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos uno de los siguientes elementos:
- 30 (i) en el que se produce polvo de grafeno;
- (ii) en el que la primera región se mantiene a una temperatura por encima de la temperatura del punto de descomposición del alcóxido de metal;
- (iii) en el que la primera región se mantiene a una temperatura en el intervalo de 300 a 1800 grados Celsius;
- (iv) en el que el proceso incluye un proceso de deposición química de vapor;
- 35 (v) en el que el proceso se pone en funcionamiento de una forma sustancialmente continua;
- (vi) que comprende además la etapa de lavado del grafeno con agua para eliminar otros productos de la etapa de descomposición térmica;

- (vii) que comprende además una etapa de recocido del grafeno;
- (viii) que comprende además la etapa de recocido del grafeno, en la que la etapa de recocido del grafeno se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400 y 3000 grados Celsius;
- 5 (ix) en el que la solución de alcóxido de metal se obtiene a través de un método distinto a un proceso solvotérmico; y/o
- (x) en el que la solución de alcóxido de metal se obtiene utilizando al menos una de las siguientes etapas:
- adición del metal a un alcohol;
- adición del hidróxido de metal a un alcohol y/o
- adición de un carbonato de metal a un alcohol.
- 10 7. Un proceso para producir grafeno, caracterizado por la etapa de introducir al menos un primer reactivo y un segundo reactivo en una primera región (106) de un aparato de descomposición,
- en el que se introduce dicho segundo reactivo como gotitas que comprenden una bruma, aspersion o aerosol (108) en un aparato de descomposición;
- 15 en el que dichos reactivos primero y segundo reaccionan para producir un alcóxido de metal; dicha primera región tiene una temperatura suficientemente alta para causar la descomposición térmica del alcóxido de metal para producir grafeno; y
- en el que se crean las gotitas o se introducen en una corriente de gas (110).
8. Un proceso de acuerdo con reivindicación 7, en el que
- 20 dicho primer reactivo comprende al menos uno entre: un metal, un carbonato de metal y/o un hidróxido de metal; y dicho segundo reactivo comprende un alcohol.
9. Un proceso de acuerdo con reivindicación 8, en el que dicho metal es sodio y/o dicho alcohol es etanol.
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el gas es inerte.
- 25 11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende además al menos uno de los siguientes elementos:
- (i) en el que dicho primer y/o segundo reactivo se repone intermitentemente;
- (ii) que comprende la etapa de hacer fluir un gas a través de la primera región;
- (iii) que comprende la etapa de hacer fluir un gas a través de la primera región, en el que el gas es inerte;
- 30 (iv) en el que se mantiene el primer reactivo en un recipiente;
- (v) en el que se produce polvo de grafeno;
- (vi) en el que la primera región se mantiene a una temperatura en el intervalo de 300 a 1800 grados Celsius;
- (vii) en el que el proceso se pone en funcionamiento de una forma sustancialmente continua;
- 35 (viii) que comprende además la etapa de lavado del grafeno con agua para eliminar otros productos de la capa de descomposición térmica;

(ix) que comprende además la etapa de recocido del grafeno; y/o

(x) que comprende además la etapa de recocido del grafeno, en el que la etapa de recocido del grafeno se realiza a una temperatura comprendida entre 400 y 3000 grados Celsius.

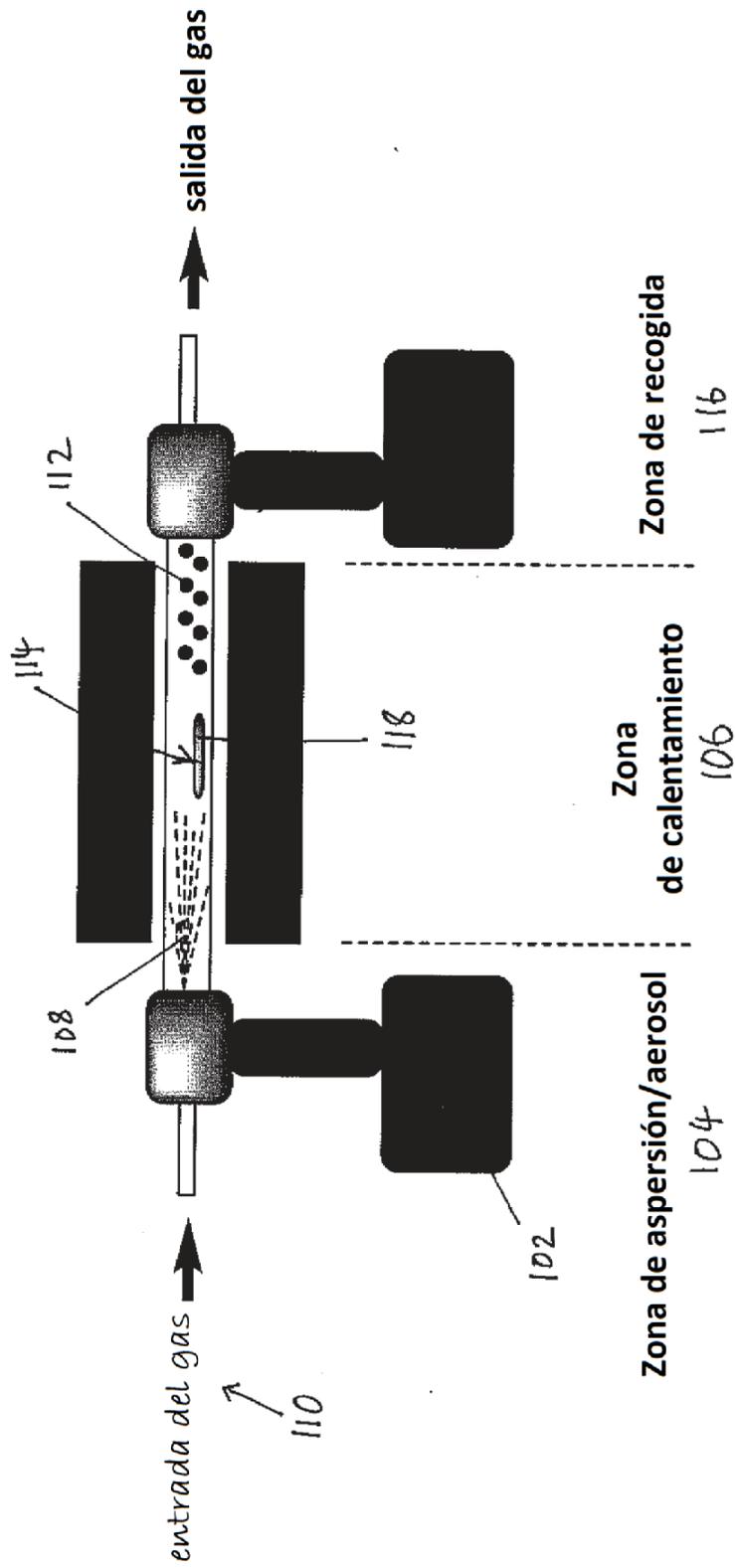


FIGURA 1

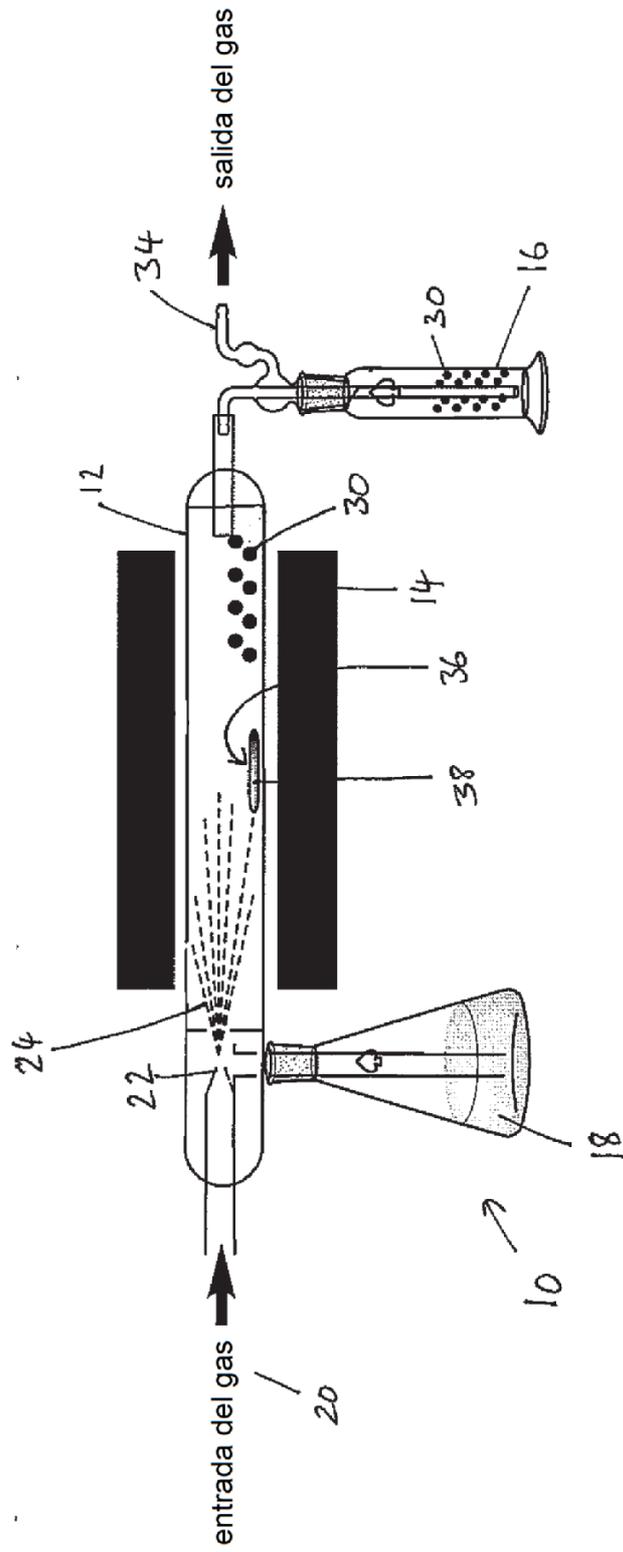


FIGURA 2

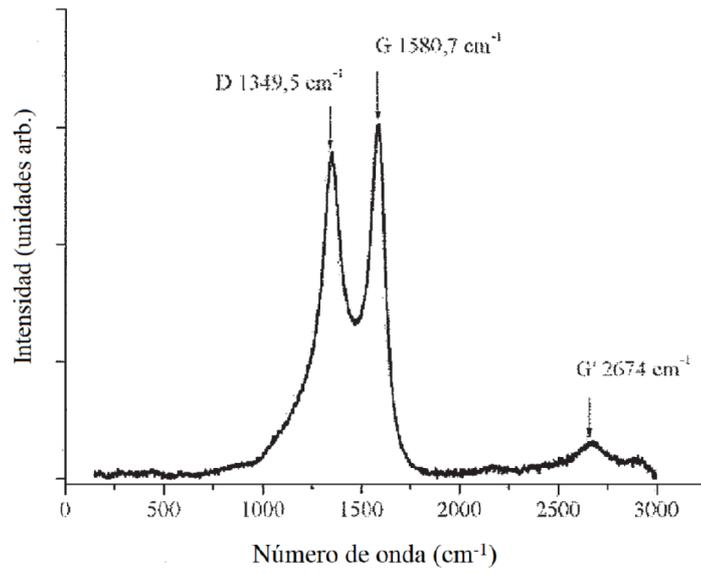


FIGURA 3

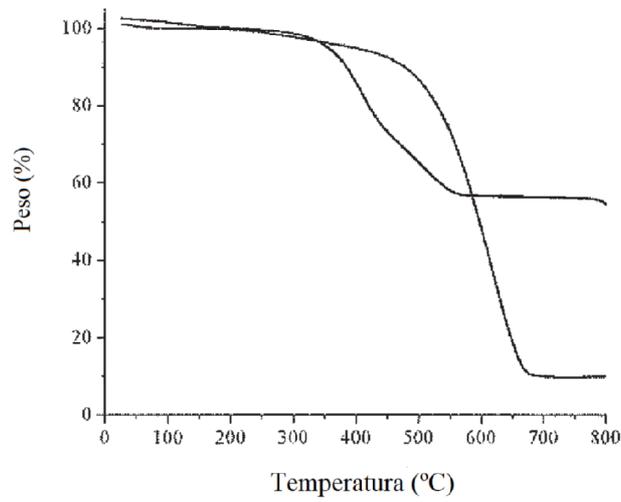


FIGURA 4

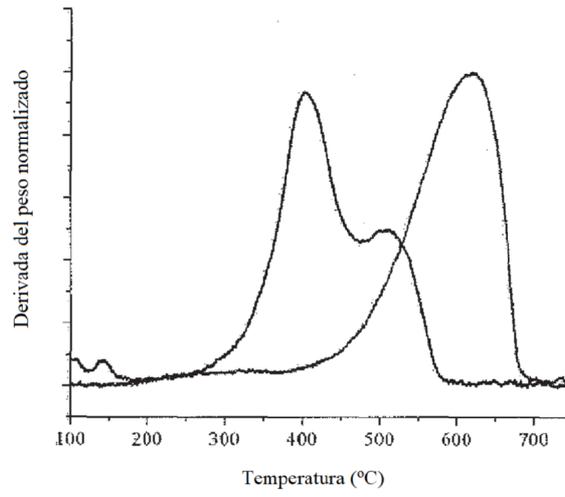


FIGURA 5

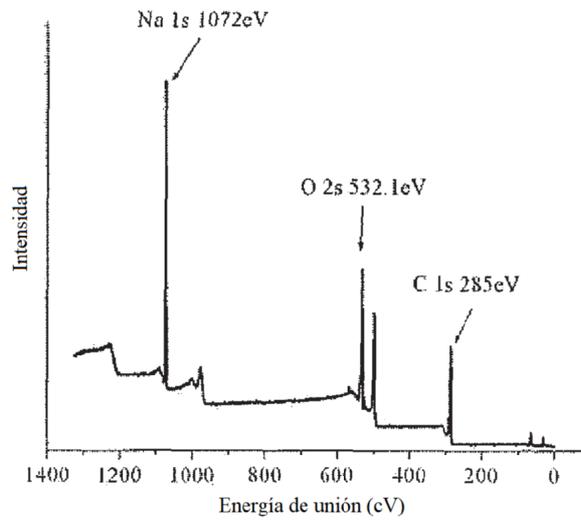


FIGURA 6

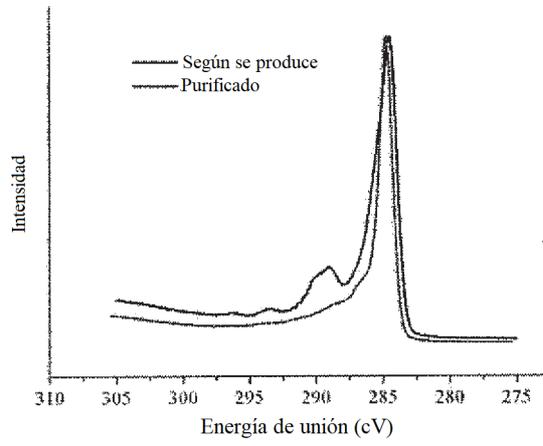


FIGURA 7

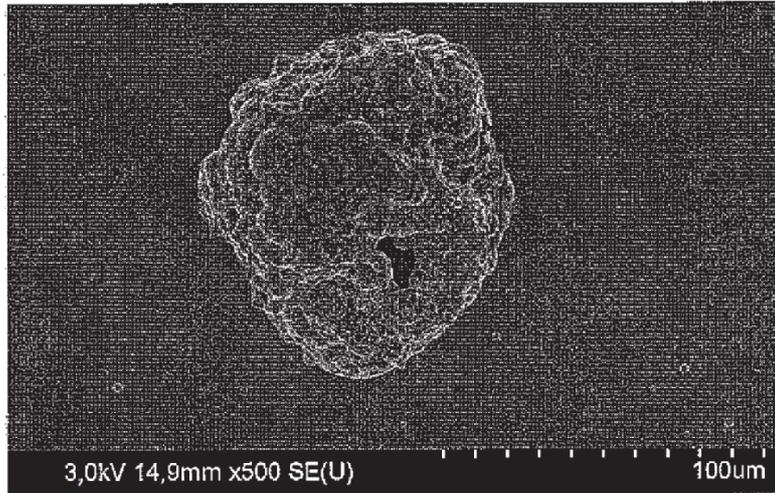


FIGURA 8

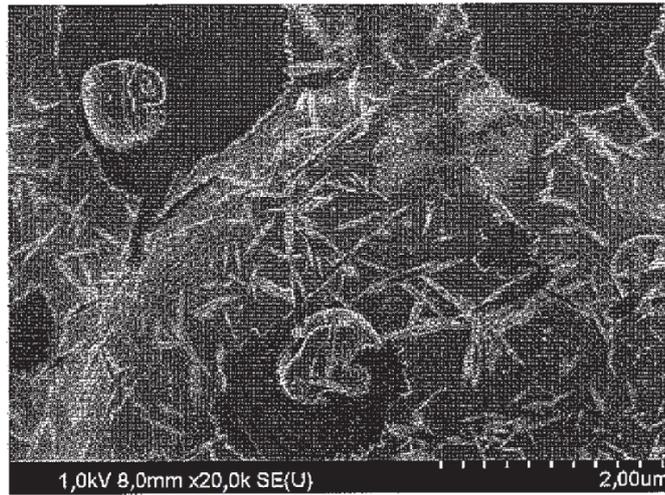


FIGURA 9

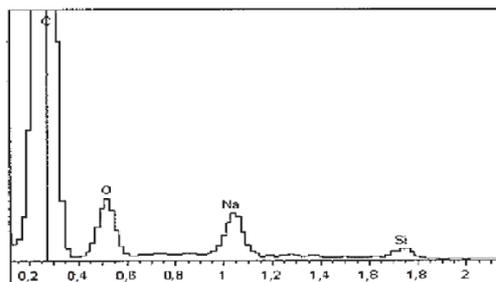


FIGURA 10

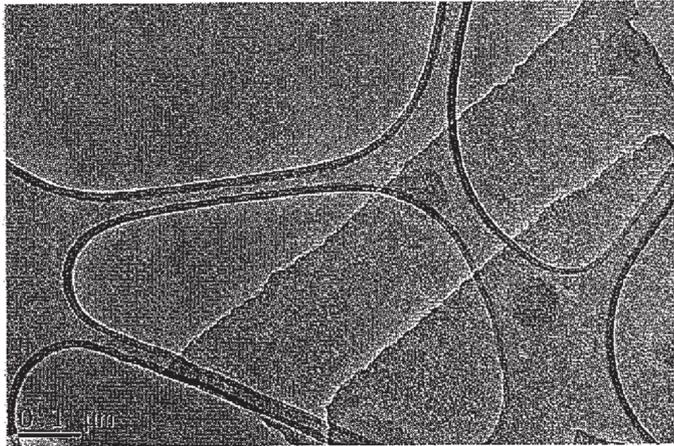


FIGURA 11

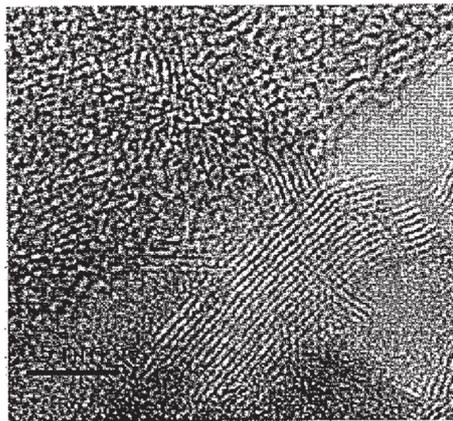


FIGURA 12

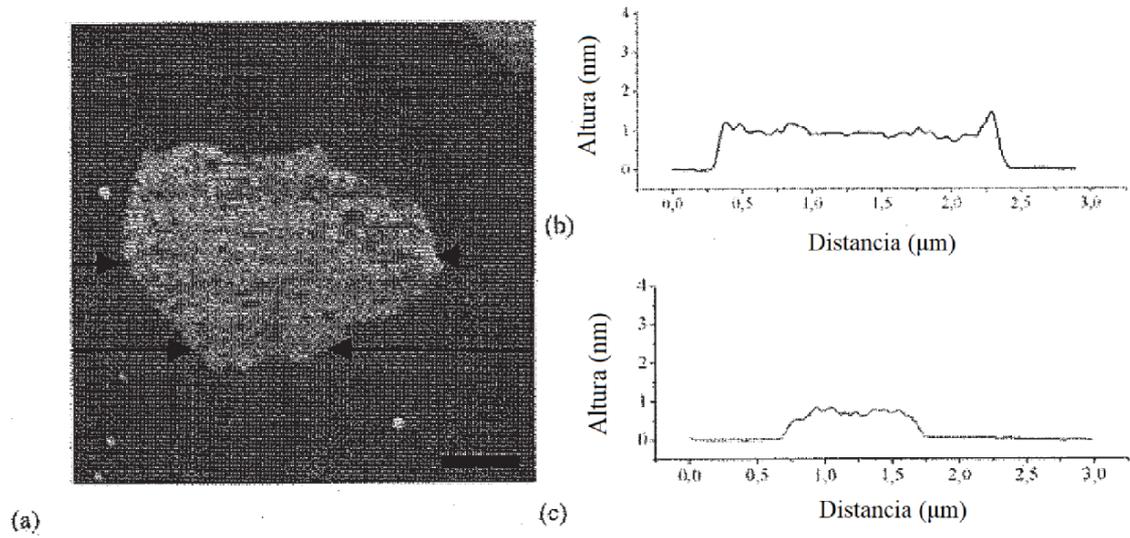


FIGURA 13



FIGURA 14

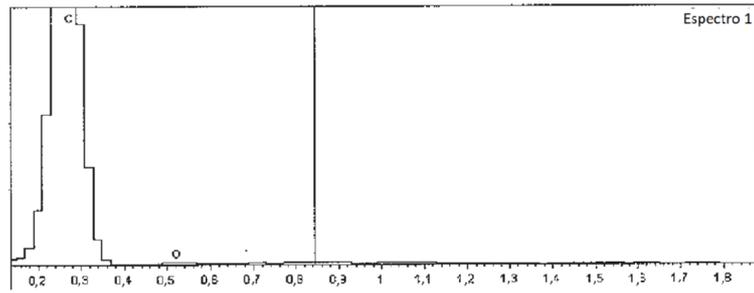


FIGURA 15

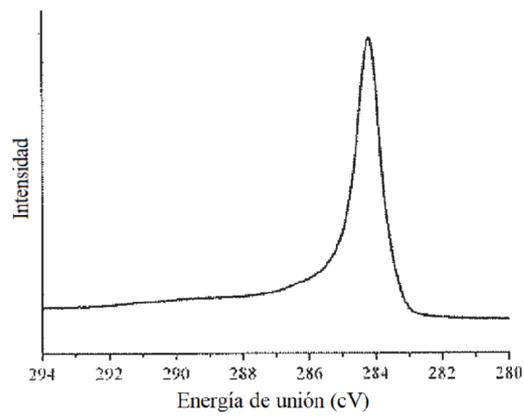


FIGURA 16

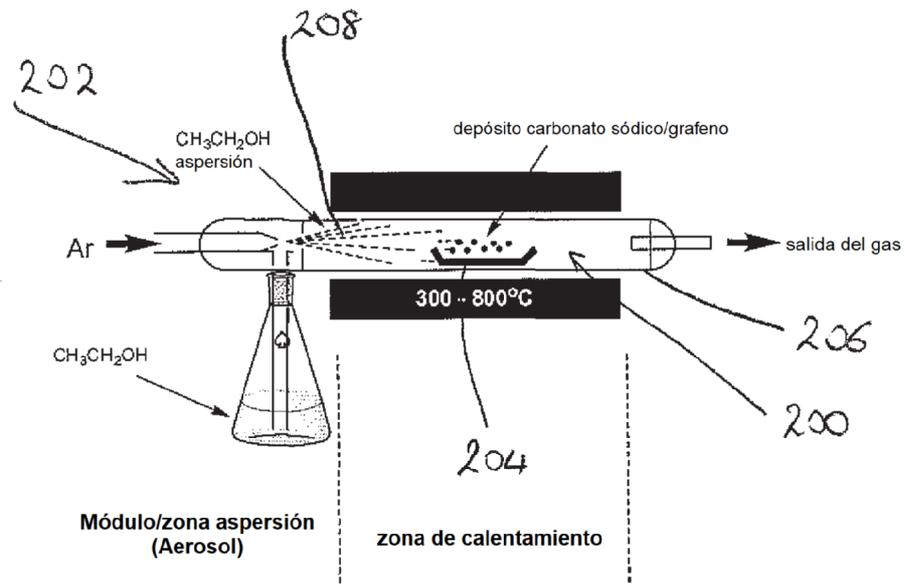


FIGURA 17