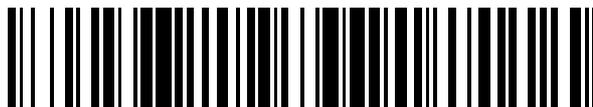


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 941**

21 Número de solicitud: 201630971

51 Int. Cl.:

C01B 32/182 (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

15.07.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.02.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070518

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**ACEITUNO BUENO, Rebeca;
MARTÍNEZ RUIZ, José Ignacio;
LUCCAS, Roberto Fabián;
LÓPEZ FAGÚNDEZ, María Francisca;
MOMPEÁN GARCÍA, Federico;
GARCÍA HERNÁNDEZ, M^a Del Mar y
MARTÍN GAGO, José Ángel**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN GRAFENO FUNCIONALIZADO
COVALENTEMENTE CON UNA MOLÉCULA ORGÁNICA**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de un grafeno funcionalizado covalentemente con una molécula orgánica.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un grafeno funcionalizado covalentemente con una molécula orgánica. El procedimiento comprende una primera etapa de formación de defectos/vacantes monoatómicas en la red cristalina del grafeno que se lleva a cabo mediante el bombardeo suave de iones de gas noble bajo unas condiciones de ultra alto vacío, y una segunda etapa de exponer dicha superficie de grafeno una presión parcial elevada de molécula orgánica.

ES 2 654 941 A1

Procedimiento de obtención de un grafeno funcionalizado covalentemente con una molécula orgánica

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un grafeno funcionalizado covalentemente con una molécula orgánica. El procedimiento comprende una primera etapa de formación de defectos/vacantes en la red cristalina del grafeno que se lleva a cabo mediante el bombardeo suave de iones de gas noble bajo unas condiciones de ultra alto vacío, y una segunda etapa de exponer dicha superficie de grafeno a una presión de molécula orgánica.

10

Por tanto, entendemos que la presente invención se sitúa dentro del sector de la industria electrónica y química, particularmente de la industria dedicada a la fabricación de dispositivos electrónicos y sensores.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

En los últimos años, el grafeno ha surgido como una revolución tecnológica por presentar, entre otras, espectaculares propiedades de conducción y transporte de electrones. Entre las múltiples propiedades que lo caracterizan destaca su inercia química, que le confiere al grafeno una gran estabilidad y evita que moléculas contaminantes se peguen a su superficie. Sin embargo, que el grafeno presente gran inercia química hace que la funcionalización de su superficie sea una tarea de elevada dificultad.

20

25

Es especialmente importante llegar a ser capaces de funcionalizar la superficie del grafeno con determinadas moléculas o bien para poder manipular las propiedades electrónicas del grafeno o bien para usar dichas moléculas ligadas a su superficie como conectores para acoplar otras moléculas con una misión definida, puesto que dicha funcionalización de la superficie del grafeno ampliaría su uso en campos como la ingeniería de materiales semiconductores, materiales magnéticos con interés en espintrónica y la industria de dieléctricos, y la ingeniería de materiales como los nano-bio-composites con interés en la variación de sus propiedades ópticas-plasmónicas. Particularmente, una funcionalización de la superficie del grafeno manteniendo intactas sus propiedades de conducción y transporte de electrones, aumentarían las

30

35

perspectivas tecnológicas del grafeno, especialmente en aplicaciones en el campo de la electrónica. Se espera que la funcionalización del grafeno sea un paso importante en el desarrollo de materiales basados en grafeno con propiedades electrónicas hechas a medida.

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para funcionalizar covalentemente la superficie de un grafeno con una molécula orgánica. La incorporación de moléculas orgánicas en la superficie de un grafeno permite modular de manera eficaz y controlada las propiedades electrónicas y ópticas del grafeno. El procedimiento comprende una primera etapa de formación de defectos / vacantes en la red cristalina de un grafeno que se lleva a cabo mediante el bombardeo suave de iones de gas noble bajo unas condiciones de ultra alto vacío, y una siguiente etapa de exposición de dicha superficie de grafeno con una molécula orgánica.

10
15

En la primera etapa del procedimiento se crea una densidad de defectos / vacantes monoatómicas en la red cristalina de un grafeno y, en una siguiente etapa del procedimiento, moléculas orgánicas que contienen al menos un grupo amino, como es por ejemplo el p-aminofenol, se adsorben sobre la superficie de dicho grafeno, quedando ligadas sólo aquellas moléculas que penetran en los defectos de la red cristalina de grafeno. Concretamente las moléculas orgánicas se anclan de forma covalente a la superficie del grafeno mediante la incorporación del N del grupo amino a las vacantes / defectos de la red cristalina del grafeno. Tras dicha funcionalización se mantienen intactas las propiedades conductoras del grafeno cristalino de partida.

20

25

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un grafeno funcionalizado covalente con una molécula orgánica (a partir de aquí el procedimiento de la invención) que comprende las siguientes etapas:

30

a) bombardear la superficie de un sistema formado por grafeno y un sustrato no metálico con un haz de iones de gas noble a una presión de entre $1 \cdot 10^{-7}$ mbar y $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durante un periodo de tiempo de entre 30 s y 120 s,

35

donde el sistema formado por grafeno y un sustrato no metálico se encuentra en el interior de una cámara a una presión inicial menor que $1 \cdot 10^{-9}$ mbar,

donde la energía de los iones de gas noble es de entre 100 eV y 140 eV, y

b) opcionalmente tratar térmicamente el sistema obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 450 °C y 550 °C durante un periodo de entre 5 min y 10 min,

5

(c) someter la superficie del grafeno de la etapa (a) o de la etapa (b) a una exposición de molécula orgánica mayor de 10 Langmuir,

En la presente invención se entiende por “grafeno” aquel grafeno obtenido por cualquiera de los diferentes métodos actuales de crecimiento de grafeno como son crecimiento epitaxial en fase vapor (VPE), en fase líquida (LPE), por haces moleculares (MBE) o mediante química metalorgánica por deposición a vapor (MOCVD).

10

15

En la etapa (a) del procedimiento, se bombardea la superficie de un sistema formado por un grafeno y un sustrato no metálico, es decir, se bombardea el grafeno que se encuentra cubriendo un sustrato no metálico. De entre los sustratos posibles se escogen aquellos no metálicos para evitar el apantallamiento de las propiedades de transporte del grafeno.

20

En la presente invención el grafeno se ha crecido sobre un sustrato no metálico o se ha transferido a un sustrato no metálico. Por ejemplo, el grafeno se ha podido crecer sobre un sustrato metálico y se ha transferido luego a un sustrato no metálico.

25

Preferiblemente, el grafeno de la etapa (a) es una única capa de grafeno (del inglés “*Single Layer Graphene SLG*”) que se ha obtenido por deposición química en fase vapor (CVD del inglés “*Chemical Vapor Deposition*”) sobre un sustrato no metálico según Strupinski, W. et al. “Graphene Epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC.” Nano Lett. 11, 1786-1791 (2011)]

30

Preferiblemente, el grafeno de la etapa (a) es grafeno casi autosoportado / independiente (del inglés “*quasi free standing QFS-graphene*”) obtenido por intercalación de H bajo la capa de carbono (en inglés “buffer layer”) según Tokarczyk et al. “Structural investigations of hydrogenated epitaxial graphene grown on 4H-SiC (0001).” Appl. Phys. Lett. 103, 241915 (2013).

35

En la presente invención se entiende por “haz de iones de gas noble” aquel haz formado por iones de gas noble producido mediante una fuente de iones, seleccionando la fuente (gas) y la energía de estos iones. Los gases nobles que se consideran en la presente invención son helio (He), neón (Ne), argón (Ar), kriptón (Kr) y xenón (Xe).

El procedimiento de la invención comienza con (a) el bombardeo de la superficie de un sistema formado por grafeno epitaxial y un sustrato no metálico con un haz de iones de gas noble a una presión de entre $1 \cdot 10^{-7}$ mbar y $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durante un periodo de tiempo de entre 30 s y 120 s. Para ello se dispone o se prepara un sistema formado por grafeno obtenido por crecimiento epitaxial sobre un sustrato no metálico y se introduce en una cámara que se encuentra bajo condiciones de ultra alto vacío, a una presión menor que $1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

La distancia desde la fuente del haz de iones de gas noble a la superficie del grafeno depende de las dimensiones del equipo utilizado para llevar a cabo el procedimiento. En una realización preferida del procedimiento de la invención, la distancia desde la fuente del haz de dichos iones de gas noble a la superficie del grafeno es de entre 5 cm y 25 cm. Más preferiblemente, la distancia es de entre 8 cm y 15 cm.

Tal y como hemos mencionado con anterioridad, el grafeno se hace crecer sobre un sustrato no metálico para no apantallar las propiedades de transporte del grafeno, preferiblemente el sustrato no metálico se selecciona de entre SiC, hBN, MoS₂, TiO₂ y SiO₂.

Por otro lado, la etapa (a), es decir, el bombardeo de la superficie del grafeno con un haz de iones de gas noble, se lleva a cabo estando el sistema formado por un grafeno y un sustrato no metálico bajo condiciones de ultra alto vacío, por lo que dicho sistema se encuentra en el interior de una cámara de vacío. Se trata de un bombardeo suave, es decir, la energía de los iones de gas noble es de entre 100 eV y 140 eV.

En una realización preferida de la presente invención, el haz de gas noble de la etapa (a) es argón a una presión de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

El bombardeo suave con iones de gas noble de la superficie del grafeno de la etapa (a) induce la formación de defectos / vacantes en la red cristalina del grafeno; la formación de dicho grafeno queda activada para, en una siguiente etapa, en la etapa

(c) del procedimiento, anclar de forma covalente *moléculas orgánicas* a la superficie del grafeno.

5 Durante la etapa (a) del procedimiento se puede hacer un seguimiento de la formación de los mencionados defectos midiendo la corriente eléctrica que se produce en el sistema formado por un grafeno y un sustrato no metálico. En la presente invención, el bombardeo de la etapa (a) es suave, la corriente eléctrica medida en el sistema es de entre 1 μA y 2 μA .

10 En la presente invención se entiende por “molécula orgánica” cualquier molécula de origen orgánico que contenga al menos un grupo amino en su estructura.

15 Concretamente, con la etapa (a) del procedimiento se pretende anclar las moléculas orgánicas que contienen al menos un grupo amino a la superficie del grafeno. El anclaje se produce a través de un N del grupo amino en los defectos / vacantes que se han formado en la red cristalina del grafeno.

20 Preferiblemente, la molécula orgánica se selecciona de entre p-aminofenol, aminotiofenol y ácido aminobenzoico. Nótese, por ejemplo que el p-aminofenol se une a la superficie del grafeno a través de su grupo amino y no a través de su grupo fenol.

25 En la etapa (b) del procedimiento de la invención se trata opcionalmente el sistema obtenido en la etapa (a) térmicamente a una temperatura de entre 450 °C y 550 °C durante un periodo de entre 5 min y 10 min, con el fin de desgasificar posibles restos de gas noble de la etapa (a) en la superficie del grafeno.

30 En la etapa (c) del procedimiento, la superficie del sistema formado por un grafeno y un sustrato no metálico obtenida en la etapa (a) o en la etapa (b) del procedimiento, se somete a una exposición de moléculas orgánicas mayor de 10 L (unidades Langmuir), definida a continuación.

35 Langmuir es una unidad de exposición de una superficie y se utiliza comúnmente en sistemas físicos superficiales que operan en ultra alto vacío, para definir la adsorción de los gases de dicha superficie. La unidad Langmuir se define multiplicando la presión del gas por el tiempo de exposición. Un Langmuir se corresponde a una exposición de 10^{-6} torr (1 torr = 1,33322 mbar) durante un segundo. Por ejemplo, exponer una superficie a una presión de gas de 10^{-8} torr por 100 segundos se

corresponde con 1 L. Otro ejemplo sería mantener una presión de oxígeno de $2,5 \cdot 10^{-6}$ torr durante 40 segundos que resultan en una exposición de 100 L.

5 Por tanto, en la etapa (c) del procedimiento, la superficie del sistema formado por un grafeno y un sustrato no metálico obtenida en la etapa (a) o en la etapa (b) del procedimiento, se somete a una exposición de moléculas orgánicas mayor de 10 L (unidades Langmuir), donde 1 L es el producto de la multiplicación de la presión de un gas ($1,33322 \cdot 10^{-6}$ mbar) por el tiempo de exposición (1s).

10 En la etapa (c) del procedimiento el sistema formado por grafeno y un sustrato no metálico, obtenido en la etapa (a) o en la etapa (b) del procedimiento, se encuentra a temperatura ambiente.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

15

a) bombardear la superficie de un sistema formado por grafeno y un sustrato no metálico con un haz de iones de gas noble a una presión de entre $1 \cdot 10^{-7}$ mbar y $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durante un periodo de tiempo de entre 30 s y 120 s,

20

donde el sistema se encuentra en el interior de una cámara a una presión inicial a una presión menor que $1 \cdot 10^{-9}$ mbar,

donde la energía de los iones de gas noble es de entre 100 eV y 140 eV,

25

b) tratar térmicamente el sistema obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un periodo de entre 5 min y 10 min, y

c) someter la superficie del grafeno bombardeada de la etapa (b) a una exposición de una molécula orgánica mayor de 10 Langmuir.

30

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la superficie del grafeno de la etapa (a) ha sido previamente tratada térmicamente para desgasificar posibles contaminantes que estuvieran fisisorbidos sobre dicha superficie.

El tratamiento térmico se realiza a una temperatura de entre $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante

35

un periodo de entre 10 min y 30 min.

El grafeno covalentemente funcionalizado con una molécula orgánica que contiene al menos un grupo amino tiene su aplicación en el sector de la industria electrónica, particularmente en la industria dedicada a la fabricación de sensores y dispositivos electrónicos.

5

El hecho de que se mantengan inalteradas las propiedades conductoras del grafeno tras el tratamiento es de especial relevancia, puesto que la alta movilidad de portadores a temperatura ambiente es de especial interés para su uso como transistores.

10

Por otro lado, los efectos de campo y los efectos Hall cuánticos del grafeno funcionalizado covalentemente de la presente invención son importantes porque los portadores recorren largas distancias sin colisionar con los átomos de manera que dicho grafeno puede utilizarse como parte de un dispositivo espintrónico.

15

Por último, la buena conductividad y la estabilidad del grafeno funcionalizado covalentemente de la invención es crítica para aplicaciones como electrodos para supercondensadores, y otros dispositivos dirigidos al almacenamiento de energía. La incorporación de moléculas orgánicas en la superficie del grafeno permite modular de manera eficaz y controlada las propiedades electrónicas y ópticas del grafeno.

20

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

30

FIG. 1 Imágenes de la superficie del sistema formado por un grafeno y un sustrato no metálico después del degasificado obtenidas con un microscopio de efecto túnel (STM) a dos tamaños diferentes (ver escala de 2 nm (a) y 10 nm (b)).

FIG. 2 Espectro obtenido por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de la muestra de grafeno sobre SiC tras la limpieza preliminar realizada para degasificar y limpiar la superficie.

35

FIG. 3 Espectro XPS del sistema 1 (a) y del sistema 2 (b).

FIG. 4 Imágenes STM de los defectos/vacantes producidas en el sistema tras el bombardeo con iones Ar a dos tamaños diferentes (ver escala de 2 nm (a) y 3 nm (b)).

5

FIG. 5 Imágenes STM de los defectos/vacantes producidas en el sistema tras el bombardeo con iones Ar.

FIG. 6 Imágenes STM del sistema 1 a tres tamaños diferentes (ver escala de 3 nm (a), 6 nm (b) y 10 nm (c)).

10

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

15

El sistema de grafeno sobre SiC se ha preparado por deposición química en fase vapor sobre un sustrato de SiC y se encuentra en el interior de una cámara con una presión menor que $1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

20

Primeramente se limpia la superficie del sistema formado por grafeno sobre SiC degasificando la superficie de dicha muestra por medio de un tratamiento térmico a 300 °C durante 15 min. Durante la degasificación preliminar, la presión dentro de la cámara de vacío sube considerablemente indicando que se han desorbido contaminantes que se encontraban adsorbidos sobre la superficie.

25

La figura 1 muestra las imágenes obtenidas con un microscopio de efecto túnel (en inglés "*scanning tunneling microscope*" o STM) a dos tamaños diferentes (2 nm y 10 nm) correspondientes a la superficie de sistema después del degasificado previo de la superficie. Dichas imágenes de STM nos indican que la superficie está limpia, concluyendo que la desorción de contaminantes ha sido realizada correctamente.

30

La figura 2 muestra el espectro obtenido por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (en inglés "*X-ray Photoelectron Spectroscopy*") obtenido para este sistema antes del bombardeo, es decir, para la superficie de grafeno sobre SiC degasificada. Dicho espectro indica que no hay presencia de nitrógeno en la superficie.

35

5 El sistema 1 se prepara realizando un bombardeo con iones Ar utilizando $1 \cdot 10^{-7}$ mbar y exponiendo la superficie a un flujo de p-aminofenol a 10L. La figura 3a muestra el espectro XPS para la superficie del grafeno del sistema 1, donde se observa la presencia de nitrógeno (N).

10 El sistema 2 se corresponde con un sistema cuya superficie ha sido expuesta a un flujo de p-aminofenol pero no se ha activado previamente mediante bombardeo con iones Ar. La figura 3b muestra el espectro XPS correspondiente a este sistema. Este espectro demuestra que, al intentar funcionalizar la superficie del grafeno del sistema 2, es decir, sin haber realizado el bombardeo con iones Ar, el p-aminofenol no se ancla a la superficie de dicho grafeno.

15 Las imágenes obtenidas con un microscopio de efecto túnel que se muestran en la figura 4, a dos tamaños diferentes (2 nm y 3 nm), corresponden a la superficie del sistema 1 y muestran la formación de defectos/vacantes en la superficie del mismo. En la figura 5 se puede observar la forma peculiar de las vacantes/defectos presentando una apariencia de irradiación en 3 ejes, típica de estos defectos.

20 La figura 6 muestra las imágenes STM obtenidas para el sistema 1 a tres tamaños diferentes (3 nm, 6 nm y 10 nm) Se observa como la apariencia de las estructuras sobre la superficie es distinta a las imágenes de las figuras 4 y 5. La altura de las nanoestructuras observadas son de mayor tamaño indicando el anclaje de la molécula de p-aminofenol en la superficie del grafeno.

25

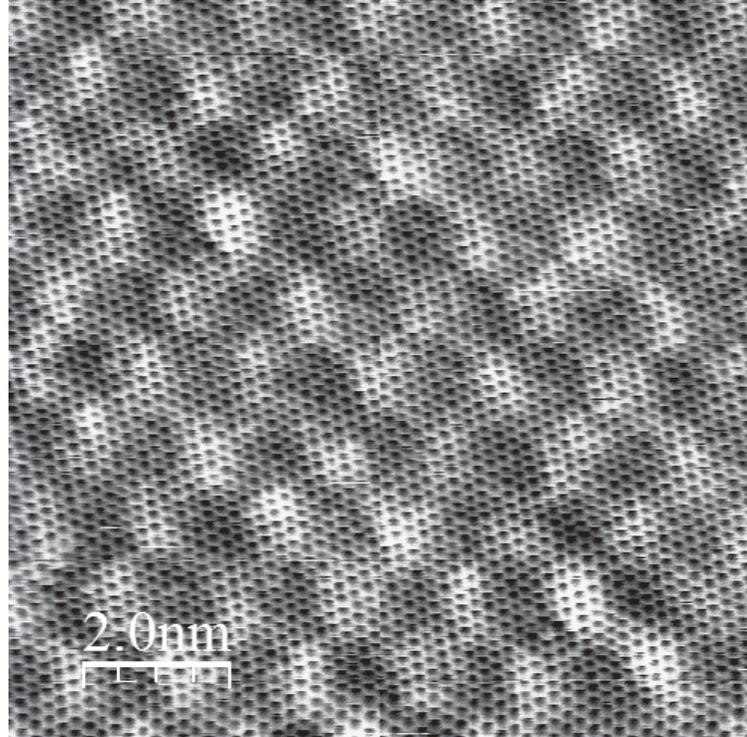
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de un grafeno funcionalizado covalente con una molécula orgánica que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) bombardear la superficie de un sistema formado por grafeno y un sustrato no metálico, con un haz de iones de gas noble a una presión de entre $1 \cdot 10^{-7}$ mbar y $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durante un periodo de tiempo de entre 30 s y 120 s,
donde el sistema se encuentra en el interior de una cámara a un presión inicial menor de $1 \cdot 10^{-9}$ mbar,
10 donde la energía de los iones de gas noble es de entre 100 eV y 140 eV,
 - b) opcionalmente tratar térmicamente el sistema obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 450 °C y 550 °C durante un periodo de entre 5 min y 10 min,
y
 - 15 c) someter la superficie del grafeno de la etapa (a) o de la etapa (b) a una exposición de molécula orgánica mayor de 10 Langmuir.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde, en la etapa (a), la distancia desde la fuente del haz de dichos iones de gas noble a la superficie del grafeno es de entre 5 cm y 25 cm.
20
3. El procedimiento según la reivindicación 2, donde, en la etapa (a), la distancia desde la fuente del haz de dichos iones de gas noble a la superficie del grafeno es de entre 8 cm y 15 cm.
- 25 4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el sustrato no metálico se selecciona de entre SiC, hBN, MoS₂, TiO₂ y SiO₂.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el haz de gas noble de la etapa (a) es argón a una presión de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.
30
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la molécula orgánica de la etapa (c) se selecciona de entre p-aminofenol, aminotiofenol y ácido aminobenzoico.
- 35 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende las siguientes etapas:

- a) bombardear la superficie de un sistema formado por grafeno y un sustrato no metálico con un haz de iones de gas noble a una presión de entre $1 \cdot 10^{-7}$ mbar y $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durante un periodo de tiempo de entre 30 s y 120 s,
donde el sistema se encuentra en el interior de una cámara a un presión inicial menor de $1 \cdot 10^{-9}$ mbar,
donde la energía de los iones de gas noble es de entre 100 eV y 140 eV,
- b) tratar térmicamente el sistema obtenido en la etapa (a) a una temperatura de entre 450 °C y 550 °C durante un periodo de entre 5 min y 10 min, y
- c) someter la superficie del grafeno bombardeada de la etapa (b) a una exposición de una molécula orgánica mayor de 10 Langmuir.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la superficie del grafeno de la etapa (a) ha sido previamente tratada térmicamente a una temperatura de entre 200 °C y 350 °C durante un periodo de entre 10 min y 30 min.

FIG. 1

a



b

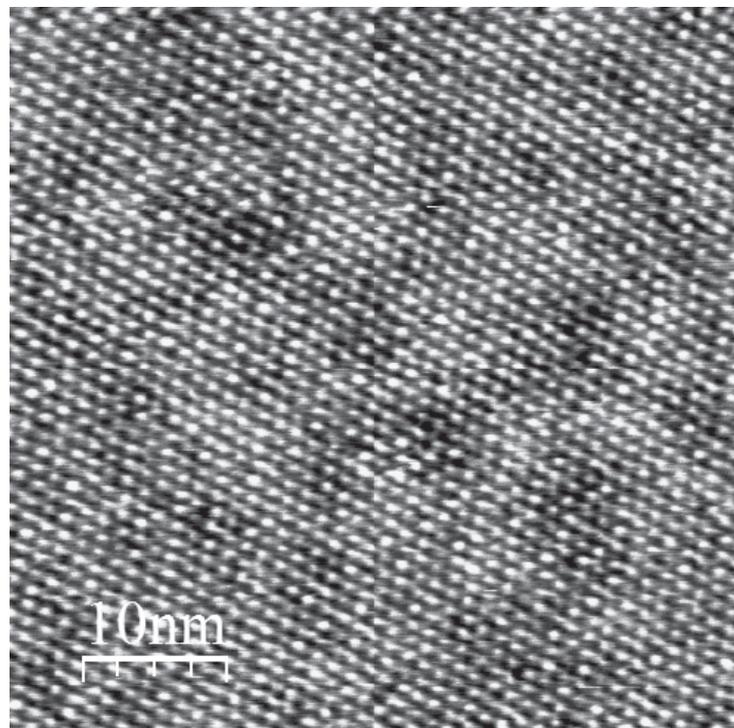


FIG. 2

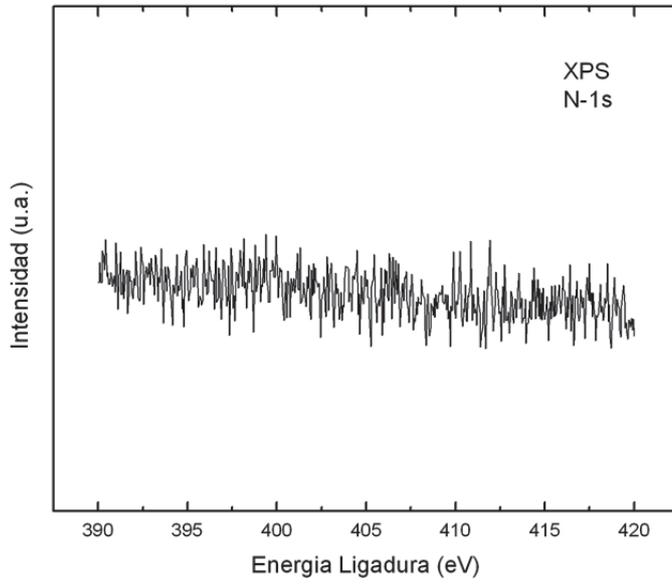


FIG. 3

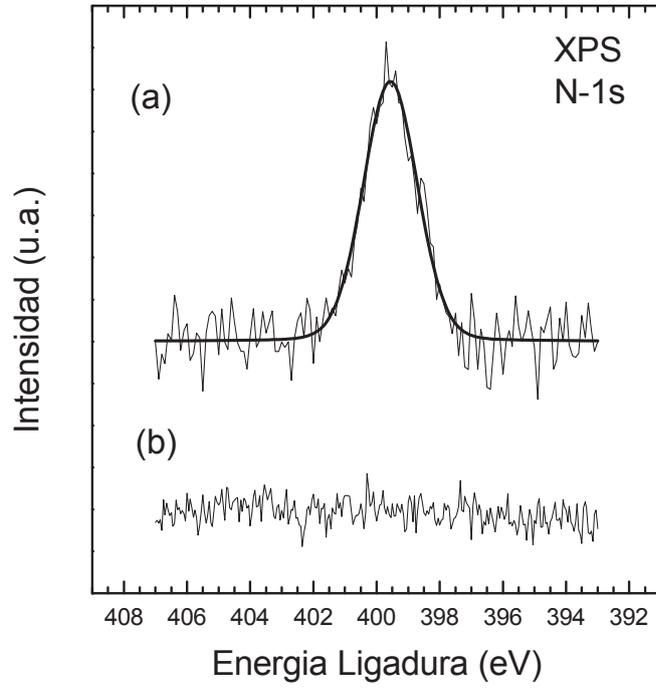
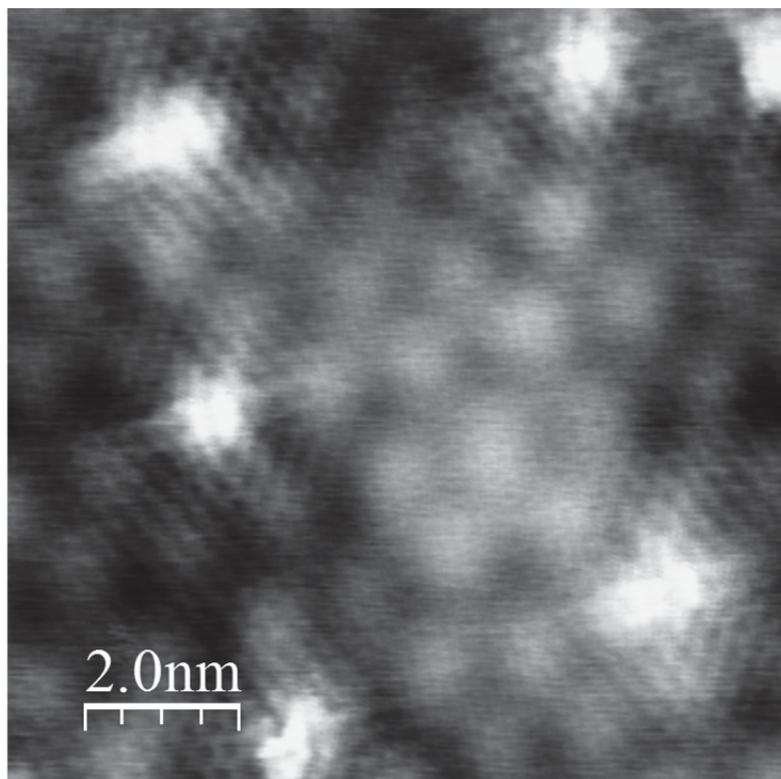


FIG. 4

a



b

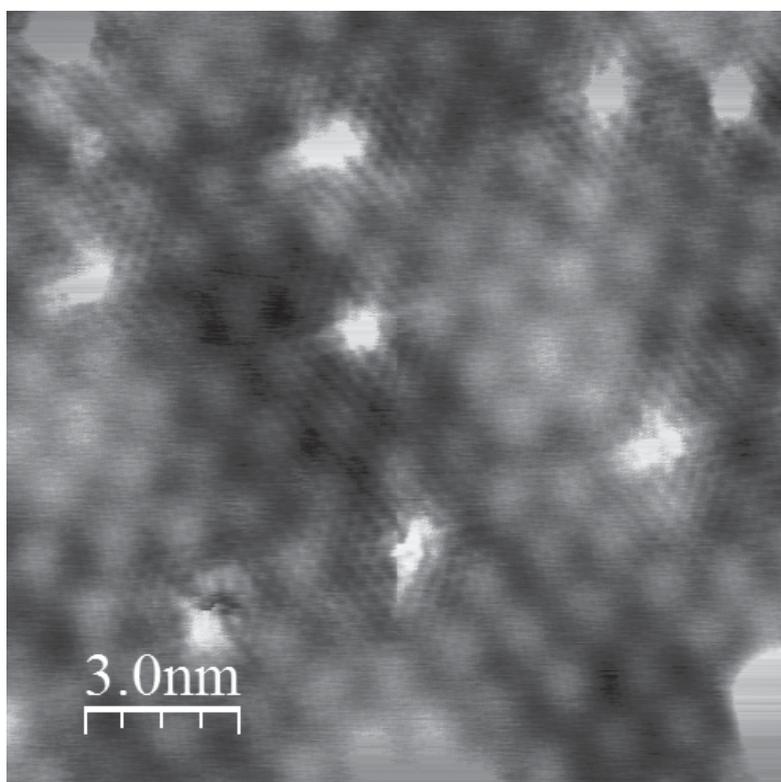


FIG. 5

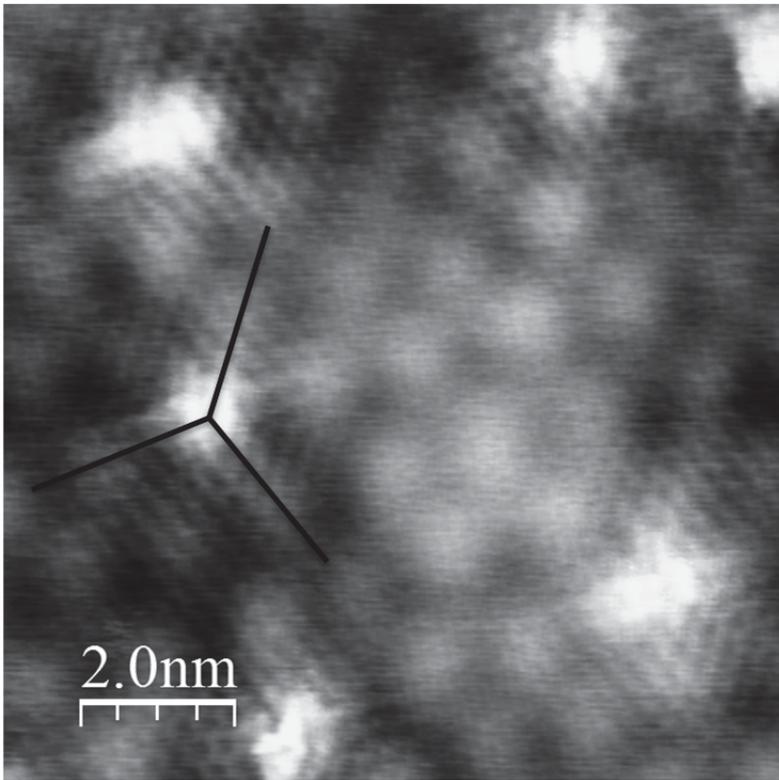
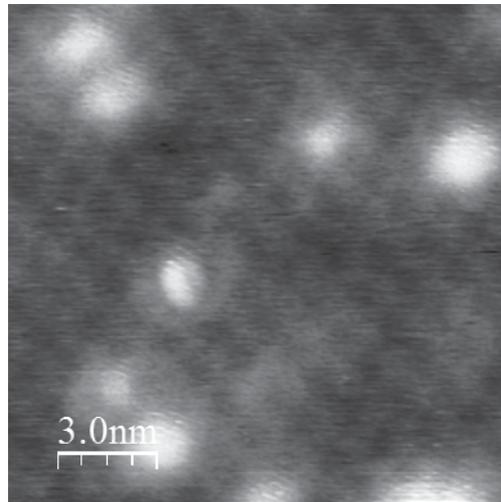
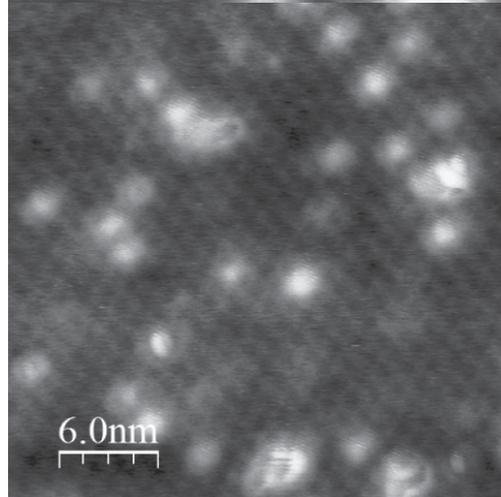


FIG. 6

a



b



c

