

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 974**

51 Int. Cl.:

<b>C01B 32/20</b>	(2007.01)
<b>C01B 32/22</b>	(2007.01)
<b>C01B 32/182</b>	(2007.01)
<b>C01B 32/19</b>	(2007.01)
<b>C01B 32/192</b>	(2007.01)
<b>C25B 1/00</b>	(2006.01)
<b>C25B 3/04</b>	(2006.01)
<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)
<b>B82Y 40/00</b>	(2011.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2013 PCT/GB2013/050573**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13132261**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2013 E 13712891 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2822894**

54 Título: **Fabricación de grafeno**

30 Prioridad:

**09.03.2012 GB 201204279**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.07.2018**

73 Titular/es:

**THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (100.0%)  
Oxford Road  
Manchester, Greater Manchester M13 9PL, GB**

72 Inventor/es:

**DRYFE, ROBERT ANGUS WILLIAM;  
KINLOCH, IAN ANTHONY y  
ABDELKADER, AMR M.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 674 974 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

Fabricación de grafeno

5 **Campo de invención**

La presente invención se refiere a un método de fabricación de grafeno y estructuras de nanoplaquetas de grafito relacionadas.

10 **Antecedentes**

El grafeno es una lámina bidimensional de espesor atómico compuesta de carbonos  $sp^2$  en una estructura alveolar. Se puede observar como el bloque de construcción para todos los otros alótropos de carbono grafitico. El grafito (3-D) se fabrica apilando varias capas una sobre otra, con un espaciado entre capas de  $\sim 3,4$  Å y los nanotubos de carbono (1-D) son un tubo de grafeno.

El grafeno de una única capa es uno de los materiales más fuertes jamás medidos, con una resistencia a la tracción de  $\sim 130$  GPa y posee un módulo de  $\sim 1$  Tpa. La superficie teórica del grafeno es  $\sim 2.630$  m<sup>2</sup>/g y las capas son impermeables a los gases. Tiene conductividades térmicas (5.000 W/mK) y eléctricas (hasta 6.000 s/cm) muy altas.

Existen numerosas aplicaciones potenciales para el grafeno, incluyendo, entre otros:

- (a) aditivo para propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, de barrera y resistentes al fuego de un polímero;
- (b) componente superficial de un electrodo para aplicaciones tales como celdas de combustible, supercondensadores y baterías de ion litio;
- (c) recubrimiento conductor transparente para el reemplazo de óxido de indio y estaño; y
- (d) componentes en electrónica.

El grafeno se notificó por vez primera en 2004, después de su aislamiento por el grupo del profesor Geim.

Desde entonces la investigación del grafeno ha aumentado rápidamente.

Gran parte de la literatura de "grafeno" no se basa en el verdadero grafeno monocapa, sino en dos estructuras estrechamente relacionadas:

(i) "pocas capas de grafeno", que normalmente tiene un espesor entre 2 y 10 capas de grafeno. Las propiedades únicas del grafeno se pierden a medida que se agregan más capas a la monocapa y en 10 capas el material se convierte de manera eficaz en grafito volumétrico; y

(ii) óxido de grafeno (OG), que es una capa de grafeno que se ha oxidado intensamente en el proceso de exfoliación utilizado para fabricarlo y tiene normalmente un contenido de oxígeno del 30 %. Este material tiene propiedades mecánicas inferiores, una conductividad eléctrica deficiente y es hidrófilo (por ende, una barrera de agua deficiente).

Existen varios métodos para fabricar grafeno [Ruoff 2009]. Novoselov *et al.* produjeron sus primeros copos por la exfoliación mecánica de grafito mediante el uso de una cinta adhesiva para aislar capas individuales [Novoselov 2004]. Se ha demostrado posteriormente que el grafito también se puede exfoliar mediante el uso de energía ultrasónica para separar las capas cuando se encuentran en un disolvente apropiado, tal como NMP (N-metilpirrolidona) [Coleman 2008 y 2009].

Wang *et al.* han demostrado que los líquidos iónicos también son disolventes apropiados para la exfoliación ultrasónica. En este caso, mezclaron polvo de grafito con líquidos iónicos tales como 1-butil-3-metilimidazolio bis (trifluorometanosulfonil)imida ([Bmim] [Tf<sub>2</sub>N]) y acto seguido sometieron la mezcla a una punta de exposición a ultrasonidos durante un total de 60 minutos utilizando ciclos de 5-10 minutos. La mezcla resultante se centrifugó [Wang 2010]. Los líquidos iónicos se utilizan para estabilizar el grafeno producido por la exposición a ultrasonidos.

Los compuestos de intercalación se pueden fabricar introduciendo un metal a través de la fase vapor y luego haciendo reaccionar estos iones - las capas del compuesto de intercalación se pueden separar después al agitarse en un disolvente apropiado, tal como NMP [Valles 2008]. También se ha adoptado un enfoque de intercalación para separar agregados de óxido de grafeno por atracción electrostática de cationes de tetrabutilamonio entre las capas del óxido de grafeno [Ang 2009]. Esta técnica se basa en las cargas presentes en el óxido de grafeno para atraer los cationes de tetrabutilamonio.

El grafeno también se puede fabricar mediante deposición química de vapor. Por ejemplo, el metano se puede hacer pasar por el cobre [Bae 2010]. Alternativamente, el carburo de silicio puede descomponerse para fabricar una película de grafeno.

Asimismo se pueden adoptar enfoques electroquímicos para exfoliar el grafeno. Liu *et al.* [Liu 2008] notificaron la exfoliación de grafito utilizando un electrolito con mezcla agua y líquido iónico para formar nanoláminas de grafeno

"tipo funcionalizado con LI". El Esquema 1 en el presente documento sugiere que el material fue producido por la exfoliación del ánodo, pero en su discusión, los autores mencionan el papel del catión. Lu estudió posteriormente la ruta con más detalle y discutió el posible mecanismo involucrado en el proceso de fabricación [Lu 2009]. En su artículo, afirmaron que "de acuerdo con el mecanismo propuesto por Liu, el ion imidazolio cargado positivamente se reduce en el cátodo para formar el radical libre de imidazolio que puede insertarse en los enlaces del plano del grafeno. En el nivel básico, hay varios aspectos cuestionables sobre el mecanismo de inserción de radicales propuesto por Liu, especialmente cuando los LI se mezclan con agua en una relación 1:1 y en el que se aplica un voltaje operativo de hasta 15 V". Lu *et al.* demostraron que la fabricación de nanoláminas de grafeno reside exclusivamente en el ánodo y se debe a una interacción de especies de agua descompuesta y los aniones del líquido iónico, tales como BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

El documento WO 2011/162727, desvela la formación de grafeno utilizando una exfoliación de iones litio de grafito, la exfoliación cuenta con la ayuda de la inserción de disolvente entre las capas y la exposición a ultrasonidos. Este trabajo también se discute en un documento relacionado [Wang 2011].

La solicitud internacional en trámite, presentada el 9 de marzo de 2011, que reivindica la prioridad del documento GB1104096.1 (presentada el 10 de marzo de 2011), titulada "Fabricación de grafeno", describe la fabricación de grafeno por la intercalación electroquímica de iones alquilamonio en cátodos grafiticos.

Deng *et al.* han descrito la fabricación de grafeno funcionalizado por electrólisis con solución de hexafluorofosfato de potasio bajo un potencial estático de 15 V (*Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183, págs. 923-930).

Wang *et al.* han descrito una ruta de solución inspirada en la batería recargable de ion litio para la exfoliación de copos de grafeno en un nivel supuestamente elevado (>70 % de rendimiento y espesor promedio de <5 capas). Describieron cómo un electrodo de grafito negativo puede cargarse electroquímicamente y expandirse en un electrolito de sales de Li y disolventes orgánicos bajo una alta densidad de corriente y exfoliarse con la ayuda de la exposición a ultrasonidos (*JACS*, 2011, 133, págs. 8888-8891)

Se desean métodos adicionales para la fabricación de grafeno, en particular, métodos que producen láminas de grafeno con un número controlado de capas y tamaño de copos. Ventajosamente, los métodos deberían poder aplicarse para permitir la fabricación de grafeno a gran escala.

### Descripción de la invención

Los presentes inventores han concebido un método de fabricación de grafeno y estructuras de nanoplaquetas de grafito relacionadas mediante exfoliación impulsada por la inserción electroquímica de iones orgánicos positivos (p. ej., iones alquilamonio) e iones metálicos positivos (p. ej., iones hierro, estaño, litio) en un electrodo grafitico negativo. Sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que mediante el uso de cationes para exfoliar el electrodo negativo, se reduce la posibilidad de formación de óxido de grafeno a través del ataque oxidativo.

En la presente solicitud, el término "grafeno" se utiliza para describir materiales que consisten en idealmente una a diez capas de grafeno, preferentemente cuando se controla la distribución del número de capas en el producto. El método también se puede utilizar para fabricar estructuras de nanoplaquetas de grafito por debajo de 100 nm de espesor, preferentemente por debajo de 10 nm de espesor y más preferentemente por debajo de 1 nm de espesor. El tamaño de los copos de grafeno producidos puede variar desde nanómetros hasta milímetros, dependiendo de la morfología deseada.

En algunos aspectos de la invención, el material producido es grafeno que tiene hasta diez capas. El grafeno producido puede tener una, dos, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve o diez capas. Puede resultar preferente que el material producido esté esencialmente exento de óxido de grafeno.

"Esencialmente libre" significa menos de 10 % en peso, preferentemente menos de 5 % en peso, más preferentemente menos de 1 % en peso de óxido de grafeno.

En otros aspectos de la invención, el material producido puede comprender al menos 10 % en peso de grafeno que tiene hasta diez capas, preferentemente al menos 25 % en peso y más preferentemente al menos 50 % en peso de grafeno que tiene hasta diez capas.

La intercalación de cationes en cátodos de grafito (potencial negativo) bajo reacciones electroquímicas es bien conocida y es, por ejemplo, la base de las baterías de ion litio. También se sabe que si se intercalan demasiados iones, entonces el electrodo negativo se desintegra. Es más, el tamaño del catión tiene un efecto significativo. Por ejemplo, Simonet y Lund notificaron en 1977 mientras estudiaban el comportamiento electroquímico de los electrodos negativos de grafito en presencia de cationes de tetralquilamonio que "en presencia de cationes muy grandes, el cátodo se desintegra" [Simonet 1977].

En las condiciones adecuadas, los fragmentos resultantes del electrodo negativo desintegrado pueden ser formas a

5 nanoescala de un carbono. La fabricación de nanotubos de carbono a partir de la intercalación de iones de metales alcalinos en un cátodo de grafito ha sido notificada por Kinloch *et al.* [Kinloch 2003]. Estos nanotubos se produjeron utilizando un electrolito de haluro de metal alcalino fundido a altas temperaturas (600 °C o más). Además de los nanotubos de carbono, se observaron plaquetas de grafito, nanopartículas de carbono y estructuras amorfas. Sin embargo, no se notificó grafeno.

La presente invención proporciona un método de fabricación de grafeno y de estructuras de nanoplaquetas de grafito que tienen un espesor inferior a 100 nm en una celda electroquímica, en el que la celda comprende:

- 10 (a) un electrodo negativo que es grafitico;  
 (b) un electrodo positivo que puede ser grafitico o consistir en otro material; y  
 (c) un electrolito que consiste en iones en un disolvente, en el que los cationes son iones orgánicos e iones metálicos; y

15 en el que el método comprende la etapa que consiste en el paso de una corriente a través de la celda para fabricar grafeno y/o estructuras de nanoplaquetas de grafito en el electrodo negativo.

El electrodo negativo es el electrodo mantenido en el potencial más negativo de los dos electrodos. También se puede utilizar un electrodo de referencia.

20 *Electrodo negativo*

El electrodo negativo puede comprender un compuesto de grafito estratificado en el que los cationes pueden intercalarse. Los materiales preferentes incluyen grafito pirolítico altamente ordenado (GPAO), grafito natural y sintético. El electrodo puede ser un único copo cristalino grafitico o muchos copos mantenidos unidos. En este último caso, los cristales pueden colocarse sobre una superficie conductora, comprimirse físicamente entre sí o mantenerse unidos utilizando un aglutinante tal como un polímero pirolizado (p. ej., una varilla de grafito extruido). También pueden mantenerse unidos en una caja o cesta porosa. Las dimensiones mínimas laterales de los copos de grafito son preferentemente de al menos 1 nm, más preferentemente al menos 100 nm y lo más preferentemente al menos 1 micrómetro. Las dimensiones máximas laterales de los copos de grafito son preferentemente no más de 10 cm, más preferentemente no más de 1 mm y lo más preferentemente no más de 100 micrómetros. En una realización, los copos están orientados de modo que la dirección [002] es paralela a la superficie del electrodo, exponiendo las galerías de intercalación. En realizaciones adicionales, las dimensiones máximas laterales de los copos de grafito son preferentemente no más de 1 micrómetro o 10 micrómetros.

35 El electrodo negativo puede comprender óxido de grafeno parcialmente exfoliado.

El material del electrodo negativo puede tratarse antes de su uso para mejorar su exfoliación electroquímica. En una realización, el electrodo está fabricado de un material que se ha exfoliado previamente de manera parcial utilizando otros métodos tales como la expansión gaseosa o la intercalación de la fase vapor. Por ejemplo, el material comercialmente disponible de compañías tales como XG Sciences y Angstrom podría utilizarse para el material del electrodo.

45 En algunas realizaciones, el electrodo negativo puede tener un diseño de cazo para evitar problemas con la desintegración del electrodo en piezas grandes. En otra realización, el electrodo negativo de grafito puede mantenerse en una interfaz líquido-líquido. En tal realización, el electrodo negativo puede ser un metal líquido tal como mercurio o galio sobre el que se colocan copos de grafito, permitiendo el contacto continuo con el material grafitico a medida que se exfolia en el material deseado.

50 En algunas realizaciones, el electrodo negativo puede estar rodeado por una membrana. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el uso de una membrana puede ayudar a retener cualquier material exfoliado en contacto eléctrico con el electrodo negativo, lo que permite una mayor intercalación de los cationes. En algunas realizaciones, el tamaño de poro de la membrana puede variar de 10 nm a 500 nm. Membranas adecuadas incluyen membrana de diálisis de celulosa (p. ej., SpectraPor poros de 7,25 nm); y (b) membranas de policarbonato (p. ej., poros de 450 nm).

55 *Electrodo positivo*

El electrodo positivo puede consistir en cualquier material adecuado conocido por los expertos en la materia ya que no desempeña un papel en la fabricación de grafeno, aparte de proporcionar un contraelectrodo para los aniones. Preferentemente, el electrodo positivo está fabricado de un material inerte tal como oro, platino o carbono. En realizaciones adicionales, el electrodo positivo puede estar fabricado de un material que se oxida para aportar los iones metálicos en el electrolito, tal como litio.

65 Cuando la reacción en el electrodo positivo genera un gas, la superficie del electrodo debe ser lo mayor posible para evitar que las burbujas de gas lo mojen y/o interrumpan el proceso en el electrodo negativo. El electrodo positivo y/o de referencia también se puede colocar en un tamiz de membrana o molecular para evitar reacciones indeseadas en

el electrolito o en cualquier electrodo. Los electrodos positivo y negativo podrían colocarse alternativamente en una celda de dos compartimentos, en la que cada compartimento contiene un electrodo, y los compartimentos están conectados por un canal.

## 5 *Electrolito*

El electrolito comprende iones en un disolvente, en el que los cationes son iones orgánicos e iones metálicos. Por lo tanto, el electrolito contiene iones orgánicos e iones metálicos.

10 Los iones orgánicos son preferentemente cationes de alquilamonio, particularmente cationes de tetralquilo, trialquilo y dialquilamonio.

Resultan preferentes los cationes de tetraalquilamonio, que incluyen tetrabutilamonio (TBA,  $[(C_4H_9)_4N^+]$ ), tetraetilamonio (TEA,  $(C_2H_5)_4N^+$ ) y tetrametilamonio (TMA,  $(CH_3)_4N^+$ ). Las cadenas de alquilo pueden contener hasta 15 100 átomos de carbono, más preferentemente hasta 20 átomos de carbono y lo más preferentemente hasta una longitud de 5 átomos de carbono. Las cadenas de alquilo pueden contener solo un único átomo de carbono, pero preferentemente contienen al menos dos átomos de carbono. Las cadenas de alquilo pueden ser idénticas o diferentes. Además, puede utilizarse una mezcla de diferentes cationes.

20 También se pueden utilizar cationes de dialquilamonio y cationes de trialquilamonio en la invención, incluyendo tributilamonio ( $[(C_4H_9)_3NH^+]$ ), trietilamonio ( $(C_2H_5)_3NH^+$ ), trietilamonio ( $(CH_3)_3NH^+$ ), dibutilamonio ( $[(C_4H_9)_2NH_2^+]$ ), dietilamonio ( $(C_2H_5)_2NH_2^+$ ) y diemetilamonio ( $(CH_3)_2NH_2^+$ ). Las cadenas de alquilo pueden contener hasta 100 átomos de carbono, más preferentemente hasta 20 átomos de carbono y lo más preferentemente hasta una longitud de 5 átomos de carbono. Las cadenas de alquilo pueden contener solo un único átomo de carbono, pero 25 preferentemente contienen al menos dos átomos de carbono. Las cadenas de alquilo pueden ser idénticas o diferentes.

Además, se puede utilizar una mezcla de diferentes cationes, que incluye una mezcla de cationes de dialquilamonio, cationes de trialquilamonio y cationes de tetraalquilamonio.

30 Otros cationes orgánicos adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir cationes de alquilfosfonio, tales como cationes de tetraalquilfosfonio.

Los contraiones para los cationes de alquilamonio pueden ser, p. ej., tetrafluoroborato ( $BF_4^-$ ), perclorato ( $ClO_4^-$ ) o hexafluorofosfato ( $PF_6^-$ ). Se pueden utilizar otros iones inorgánicos solubles, tales como borato o cloruro de tetrafenilo.

Los iones metálicos se pueden seleccionar, por ejemplo, entre iones hierro, estaño y litio, y por consiguiente pueden ser  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$  y  $Li^+$ . Los iones metálicos también pueden seleccionarse entre  $K^+$ ,  $Na^+$  y  $Al^{3+}$  y los iones de 40 tierras raras.

Los contraiones de los iones metálicos pueden ser cloruro o cualquier otro anión soluble (tal como los contraiones mencionados anteriormente de los cationes de alquilamonio, p. ej., tetrafluoroborato ( $BF_4^-$ ), perclorato ( $ClO_4^-$ ) o hexafluorofosfato ( $PF_6^-$ )). Los contraiones no deberían ser aquellos que puedan atacar el grafito.

45 Los disolventes que se pueden utilizar incluyen NMP, DMSO (dimetilsulfóxido), DMF (N,N'-dimetilformamida) y mezclas de los mismos, que son ejemplos de disolventes orgánicos. En una realización, el disolvente utilizado tiene una afinidad por el grafito o las estructuras de nanoplaquetas de grafito, de modo que el material producido en el electrodo es retirado por el disolvente. En otra realización, el disolvente no tiene afinidad por grafito o estructuras de nanoplaquetas de grafito, de modo que el material producido cae en el fondo de la celda electroquímica, permitiendo la recogida fácil del grafito producido.

Puede preferirse que el electrolito se forme preparando una mezcla eutéctica de la sal de alquilamonio y la sal de ion metálico, con la posterior adición de un disolvente. Esto permite que el método de la invención se pueda llevar a cabo a una temperatura de funcionamiento de celda apropiada y evitar la necesidad de operar con sales fundidas. Este método de formación de sal en mezclas de disolventes se ha descrito en el documento US 5.824.832 y en Gao 2008. Las mezclas preferidas particulares incluyen una fase eutéctica formada entre mezclas 1:1 de hidrocioruro de trietilamonio y cloruro férrico, seguido de la adición de disolvente (DMSO, NMP o una mezcla 1:1 de DMSO:NMP) en esta fase eutéctica. También resulta preferente el reemplazo del cloruro férrico con cloruro de litio, para formar 60 soluciones 1 molar en cada uno de los sistemas disolventes previos.

En algunas realizaciones, la concentración de los cationes de alquilamonio puede ser un mínimo de 1 mM, 0,1 M, 0,2 M o 0,5 M. La concentración máxima puede ser 2 M, 1,5 M o 1 M.

65 En algunas realizaciones, la concentración de los cationes metálicos puede ser un mínimo de 1 mM, 0,1 M, 0,2 M o 0,5 M. La concentración máxima puede ser 2 M, 1,5M o 1 M.

En algunas realizaciones, el electrolito y las sales de iones orgánicos y metálicos se suspenden en el disolvente con concentraciones superiores al límite de saturación del disolvente.

*Potencial de celda y densidad de corriente*

5 El potencial de trabajo de la celda será al menos el del potencial convencional para la intercalación reductora. Se puede utilizar un sobrepotencial para aumentar la velocidad de reacción y conducir los cationes hacia las galerías del grafito en el electrodo negativo. Preferentemente, se utiliza un sobrepotencial de 1 mV a 10 V contra una referencia adecuada como conocen los expertos en la materia, más preferentemente de 1 mV a 5 V. En celdas, con solo dos terminales y sin referencia, se puede aplicar un potencial mayor a través de los electrodos pero se producirá una cantidad significativa de la caída potencial sobre la resistencia de la celda, en lugar de actuar como un sobrepotencial en los electrodos. En estos casos, el potencial aplicado puede ser de hasta 20 V o 30 V.

15 El voltaje aplicado a través de los electrodos puede ser ciclado o barrido. En una realización, ambos electrodos son grafiticos y el potencial se barre de manera que los electrodos cambian de positivo a negativo y viceversa. En esta realización, la exfoliación catiónica se producirá en ambos electrodos, dependiendo de la polaridad del electrodo durante el ciclo de voltaje. En alguna realización, la corriente alterna se puede utilizar para permitir intercalaciones y desintercalaciones rápidas.

20 La densidad de corriente en el electrodo negativo se controlará a través de una combinación de la superficie del electrodo y el sobrepotencial utilizado. El método también se puede llevar a cabo bajo control de la corriente.

*Temperatura de funcionamiento*

25 La celda funciona a una temperatura que permite la fabricación del material deseado.

La celda puede funcionar a una temperatura de al menos 10 °C, preferentemente al menos 20 °C. La temperatura máxima de funcionamiento de la celda puede ser de 100 °C, y más preferentemente de 90 °C, 80 °C, 70 °C o 50 °C. En algunas realizaciones, la celda puede operarse a una temperatura de al menos 30, 40 o 50 °C. La temperatura máxima de funcionamiento de la celda puede ser tan alta como 120 °C. La temperatura de operación óptima variará con la naturaleza del disolvente. El funcionamiento de la celda hasta el punto de ebullición del electrolito se puede llevar a cabo en la presente invención.

*Recuperación de cationes*

35 En una realización, los cationes utilizados para la exfoliación se recuperan después de la exfoliación. Los cationes pueden recuperarse mediante lavado y/o calentamiento del material exfoliado, reducción electroquímica de los cationes, tratamiento con energía ultrasónica del material exfoliado, desplazamiento del material exfoliado por tensioactivos o combinaciones de los mismos.

*Otras etapas del método*

45 En una realización, se pueden agregar iones orgánicos en una segunda fase, para favorecer la exfoliación de grafito a través de un proceso de polimerización y expansión entre las capas de grafeno. Los iones orgánicos adecuados incluyen monómeros para la polimerización que poseen grupos aceptores de electrones tales como nitrilo, carboxilo, fenilo y vinilo.

50 El grafeno o las estructuras de nanoplaquetas de grafito que tienen un espesor inferior a 100 nm fabricado por el método de la invención se pueden separar del electrolito mediante varias técnicas de separación, que incluyen:

- (a) filtración;
- (b) uso de fuerzas centrífugas para precipitar el grafeno o las estructuras de nanoplaquetas de grafito;
- (c) recogida del grafeno o de las estructuras de nanoplaquetas de grafito en la interfaz de dos disolventes inmiscibles; y
- (d) sedimentación.

60 El grafeno o las estructuras de nanoplaquetas de grafito exfoliadas electroquímicamente pueden tratarse adicionalmente después de la exfoliación. Por ejemplo, los materiales se pueden exfoliar adicionalmente utilizando energía ultrasónica y otras técnicas conocidas por los expertos en la materia para disminuir el tamaño de los copos y el número de capas de grafeno.

65 En algunas realizaciones, la intercalación electroquímica puede repetirse para lograr una exfoliación completa. El grafito en el electrodo negativo puede funcionalizarse electroquímicamente antes de su exfoliación, por ejemplo, mediante oxidación en ácido nítrico o fluoración utilizando ácido fluorhídrico. En estos casos, el electrodo negativo se convertiría en el electrodo positivo durante la funcionalización. En algunas circunstancias, el voltaje puede invertirse para completar el ciclo de exfoliación electroquímica y las etapas de funcionalización.

*Análisis de grafeno por espectroscopia Raman*

- Ha quedado bien establecido en la literatura que la espectroscopia Raman puede utilizarse para medir el número de capas que posee un copo a través de la forma, intensidad y posición de los picos G ( $\sim 1.580 \text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $\sim 3.200 \text{ cm}^{-1}$ ) (parte de la literatura llama al pico 2D el pico G'). Las posiciones exactas de los picos dependen de la longitud de onda de excitación utilizada y del nivel de dopaje en la muestra [Ferrari 2006]. En general, el grafeno de una sola capa comprende un pico 2D que puede ajustarse con un solo componente y es similar o más elevado en intensidad que el pico G. Este pico G' se encuentra a aproximadamente  $2.637 \text{ cm}^{-1}$  cuando se mide utilizando un láser de excitación de 633 nm. A medida que aumenta el número de capas, el pico G' disminuye en intensidad relativa al pico G. El pico G' también se ensancha y su posición aumenta en el número de onda [Hao 2010]. Por ejemplo, el pico 2D para dos capas está bien descrito por cuatro componentes). Significativamente a medida que aumenta el número de capas, los espectros se vuelven menos simétricos y se acercan a un pico con dos componentes con un pico principal con un hombro menos intenso en un número de onda inferior.
- Se espera que el pico G' se centre en aproximadamente 2.637, 2.663, 2.665, 2.675 y 2.688  $\text{cm}^{-1}$  para 1 capa, 2 capas, 3 capas, muchas capas y grafito, respectivamente, utilizando un láser de 633 nm para medir los copos depositados en una oblea de óxido de silicio.

**Breve descripción de los dibujos**

- La Figura 1a muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 1a;  
 La Figura 1b muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 1b;  
 La Figura 1c muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 1c;  
 La Figura 1d muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 1d;  
 La Figura 2a muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 2a;  
 La Figura 2b muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 2b;  
 La Figura 2c muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 2c;  
 La Figura 3a muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 3a;  
 La Figura 3b muestra los espectros Raman de parte del material producido en el Ejemplo 3b;  
 La Figura 3c muestra los espectros Raman de otro material producido en el Ejemplo 3b;  
 La Figura 4 muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 4;  
 La Figura 5a muestra los espectros Raman del material producido en el Ejemplo 5;  
 Las Figuras 5b, 5c y 5d muestran imágenes por MET del material producido en el Ejemplo 5; y  
 Las Figuras 5e, 5f y 5g muestran imágenes por MEB del material producido en el Ejemplo 5.

**Ejemplos**Condiciones generales para los Ejemplos 1 a 4

- Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en vasos de precipitados de vidrio de 50 ml. El vaso de precipitados se selló con un tapón de goma o una tapa de plástico hecha a medida. Los electrodos se fijan en la tapa de modo que la separación del electrodo se fija en 5 mm al inicio del análisis. Para controlar la superficie de los electrodos, los electrodos se unieron a varillas de acero inoxidable que se pueden mover verticalmente utilizando un tornillo M4 roscado en la tapa. Toda la espectroscopia Raman se realizó utilizando un láser de excitación de 633 nm.

**Ejemplo 1**

- Se montó una celda que tenía varillas de grafito como ambos electrodos, con los electrolitos como se detalla a continuación. La celda se hizo funcionar a temperatura ambiente, y se aplicó un potencial de 20 V con una inversión continua de la polaridad (cada 3 minutos durante una hora). En los ejemplos (a) a (d) se mantuvo una atmósfera inerte en la celda, utilizando argón. Después del final del análisis, el electrolito se lixivió en un proceso de múltiples etapas utilizando agua acidificada, agua destilada, etanol y acetona. El polvo resultante se separó por filtración utilizando papel de filtro con un diámetro de poro de 10 nm. Los electrolitos utilizados fueron:

- (a) electrolito:  $\text{Et}_3\text{NCl}$  0,1 M, LiCl 0,1 M, DMSO 20 ml;  
 (b) electrolito:  $\text{Et}_3\text{NCl}$  1 M, LiCl 1 M, DMSO 20 ml;  
 (c) electrolito:  $\text{Et}_3\text{NCl}$  1 M, LiCl 1 M, NMP 20 ml;  
 (d) electrolito:  $\text{Et}_3\text{NCl}$  1 M, LiCl 1 M, DMSO/NMP 20 ml (1:1);  
 (e) electrolito:  $\text{Et}_3\text{NCl}$  0,1 M, LiCl 0,1 M, DMSO 20 ml - aire no excluido.

**Resultados**

- (a) Se obtuvieron 1,08 g de polvo. El espectro Raman (figura 1a) muestra una banda centrada a  $2.659 \text{ cm}^{-1}$  con una anchura de  $56,159 \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores son típicos de una muestra de grafeno con menos de 3 capas.
- (b) Se obtuvieron 0,84 g de polvo. El espectro Raman (figura 1b) muestra una banda 2D asimétrica centrada a

2.668  $\text{cm}^{-1}$ , que puede ser indicativo de algunas capas de grafeno.

(c) El espectro Raman (figura 1c) muestra una banda 2D simétrica centrada a 2.655  $\text{cm}^{-1}$ .

5 (d) El espectro Raman (figura 1d) evidencia la formación de pocas capas de grafeno.

(e) El espectro Raman era casi idéntico al de la Figura 1a, indicando que el efecto de los gases absorbidos y/o la humedad de la atmósfera es insignificante.

## 10 Ejemplo 2

Se montó una celda al igual que en el Ejemplo 1, excepto que un electrodo era una varilla de grafito y el otro era de platino. Se utilizó un electrodo de referencia Ag/AgCl. Se llevaron a cabo los siguientes experimentos:

15 (a) electrolito:  $\text{Et}_3\text{NCl}$  1 M, LiCl 1 M, DMSO; el potencial se cicló en la varilla de grafito entre 5 V y -5 V a una velocidad de 50 mV/s durante 5 ciclos;

(b) electrolito:  $\text{Et}_3\text{NCl}$  1 M, LiCl 1 M, DMSO: como para (a), excepto que se aplicó corriente constante de 200 mA y -200 mA para duraciones de 90 segundos cada una y el ciclo se repitió durante 30 minutos;

20 (c) electrolito:  $\text{Et}_3\text{NCl}$  1 M, LiCl 1 M, DMSO; se aplicaron 10 V con potencial negativo constante aplicado al grafito durante 10 minutos.

### Resultados

25 (a) Se recogieron aproximadamente 0,4 g de polvo negro después del lavado y filtración. El espectro Raman mostrado en la Figura 2a, tiene el pico 2D centrado a 2.660  $\text{cm}^{-1}$  con una anchura de 72,3  $\text{cm}^{-1}$ .

(b) El espectro Raman mostrado en la Figura 2b, tiene el pico 2D centrado a 2.656  $\text{cm}^{-1}$  con una anchura de 80,1  $\text{cm}^{-1}$ .

30 (c) El espectro Raman se muestra en la Figura 2c, MFA (microscopía de fuerza atómica) de las muestras dio un espesor de copos de 1,3 nm, que sugiere un grafeno mono o bicapa, y 3,5 nm, que es indicativo de grafeno de cinco capas [Novoselov 2004].

## 35 Ejemplo 3

Se montó una celda al igual que en el Ejemplo 1, y se operó de la siguiente manera:

(a) electrolito: TMA 0,5 M (tetrametilamonio) Cl, LiCl 1,4 M; DMSO 20 ml; potencial de 20 V aplicado con potencial negativo constante aplicado al grafito durante 10 minutos;

40 (b) electrolito: TMA Cl 0,5 M, LiCl 1,4 M, NMP 20 ml; potencial de 20 V aplicado con potencial negativo constante aplicado al grafito durante 1,5 horas.

### Resultados

45 (a) El espectro Raman se muestra en la Figura 3a,

(b) Los espectros Raman del material resultante se muestran en las Figuras 3b y 3c. El primero parece estar muy cerca de algunas capas de grafeno y el otro sugiere menos de 3 capas de grafeno (la anchura del pico 2D es de 48  $\text{cm}^{-1}$ ).

50

## Ejemplo 4

Se montó una celda como la anterior que tenía una varilla de grafito como electrodo de trabajo, Li como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia. El electrolito era  $\text{Et}_3\text{NCl}$  1 M, LiCl 1 M, KCl 0,5 M en DMSO 20 ml. El potencial se mantuvo a 2 V frente a Ag/AgCl durante 10 minutos, luego se barrió linealmente a 10 mVs<sup>-1</sup> hasta -6 V, se mantuvo a -6 V durante 10 minutos y luego retrocedió a 0 V a una velocidad de 10 mvs. El ciclo se repitió 20 veces.

60 Se obtuvieron aproximadamente 0,67 g de polvo. El espectro Raman se muestra en la Figura 4a. Se llevó a cabo una MFA, mostrando un espesor comprendido entre 1 y 5 nm. MEB (microscopía electrónica de barrido) mostró un tamaño de partículas de hasta 35 micrómetros. Las imágenes por MET y los patrones de difracción mostraron una estructura típica de grafeno con un determinado contenido de monocapa.

## Ejemplo 5

65

Se utilizó un gránulo de grafito (12 mm de diámetro, 2 mm de espesor, superficie de 2,9  $\text{cm}^2$  de electrolito de

revestimiento) como cátodo, y se empleó alambre de Pt de 0,5 mm de diámetro como ánodo. Estos se colocaron en un recipiente de vidrio de 50 ml en un modo de celda de dos terminales, conectado a una fuente de alimentación programable (GW Instek PSP-405).

5 La separación inicial del electrodo fue de 10 mm. El electrolito utilizado se preparó formando primero una mezcla de sales fundidas (cloruro de potasio, cloruro de litio y clorhidrato de trietilamina, con una relación molar 1:2:1). Se añadieron aproximadamente 10 ml de esta mezcla a DMSO 2 veces y se agitó durante la noche para lograr una suspensión estable.

10 Todos los experimentos se llevaron a cabo utilizando cronopotenciometría de corriente constante con una densidad de corriente inicial de 70 mA/cm<sup>2</sup>.

La muestra se electrolizó primero durante 30 minutos, se lavó con agua y se secó a 100 °C, acto seguido se prensó el polvo formando un gránulo con las mismas dimensiones que anteriormente. El nuevo gránulo se envolvió en un tejido de algodón poroso y se electrolizó como se indica arriba durante 4 horas. Las etapas de lavado, regranulación y electrólisis se repitieron dos veces más. El polvo se calentó entonces a 500 °C bajo atmósfera de argón para eliminar cualquier material volátil.

### 20 Caracterización

Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un espectrómetro Renishaw system 1000 acoplado a un láser He-Ne (633 nm). El tamaño del haz del láser fue de ~1-2 μm, y la potencia fue de aproximadamente 1 mW cuando el láser se enfoca en la muestra con un microscopio Olympus BH-1. Las imágenes por MEB se tomaron utilizando Zeiss Leo 1530 FEGSEM. El análisis por MET se realizó utilizando FEI Tecnai FZO 200kv FEGTEM.

25 El espectro Raman medido (véase un ejemplo en la Fig. 5a) tiene bandas 2D intensas a 2.645 y 2.669 cm<sup>-1</sup>, con AMA promedio = 67 cm<sup>-1</sup>. La relación 2D/G es de 0,75 a 0,9. La intensidad de la banda G es significativamente mayor que la de la banda D, lo que sugiere que el grafeno tiene una baja intensidad de defectos, las imágenes por MET se muestran en las Figuras 5b, 5c y 5d. Como se observa en las imágenes por MEB (Figuras 5e, 5f y 5g), el tamaño de las láminas de grafeno producidas varió de 2 μm a 10 μm.

### Referencias

35 [Novoselov 2004] *Electric field effect in atomically thin carbon films*, K.S. Novoselov *et al.*, *Science*, 2004, 5296, págs. 666-669.

[Ruoff 2009] *Chemical methods for the production of graphenes*, S. Park y R.S. Ruoff, *Nature Nanotechnology*, 2009, DOI:10.1038/nnano.2009.58

40 [Bae 2010] *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, S. Bae *et al.* *Nature Nanotechnology*, 2010, DOI: 10.1038/NNANO.2010.132

45 [Ang 2009] *High-Throughput Synthesis of Graphene by Intercalation-Exfoliation of Graphite Oxide and Study of Ionic Screening in Graphene Transistor*, P.K. Ang *et al.*, *ACS Nano*, 2009, 3(11), págs. 3587-3594

[Wang 2010] *Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids*, X. Wang *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, 46, págs. 4487-4489

50 [Liu 2008] N. Liu *et al.*, *One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite*. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, págs. 1518-1525

[Lu 2009] *One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids*, *ACS Nano*, 2009, 3(8) págs. 2367-2375

55 [Simonet 1977] J. Simonet and N. Lund, *Electrochemical Behaviour of Graphite Cathodes in the Presence of Tetralkylammonium Cations*, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 75, págs. 719-730

60 [Kinloch, 2003] I.A. Kinloch *et al.*, *Electrolytic, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl*, *Carbon*, 2003, 41, págs. 1127-1141

[Coleman 2008 & 2009] Y. Hernandez, *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3, 563; M. Lotya, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 3611.

65 [Valles 2008] Valles, C. *et al.* *Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons*. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 15802-15804 (2008).

- [Ferrari 2006] Ferrari, A.C. *et al.* *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *Phys Rev Lett*, 97 (2006), 187401
- 5 [Hao 2010] Hao, Y *et al.*, *Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy*, *Small*, 2010, 6(2), 195-200
- [Wang 2011] Wang, J., *et al.*, *High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte*, *JACS*, 2011, 133, 8888-8891
- 10 [Gao 2008] Gao, L., *et al.*, *Electrodeposition of Aluminum from  $AlCl_3/Et_3NHCl$  Ionic Liquids*, *Acta Physico-Chimica Sinica*, Volumen 24, número 6, junio de 2008, páginas 939-944.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de fabricación de grafeno y de estructuras de nanoplaquetas de grafito que tienen un espesor inferior a 100 nm en una celda electroquímica, en el que la celda comprende:
- 5 (a) un electrodo negativo que es grafitico;  
 (b) un electrodo positivo que puede ser grafitico o consistir en otro material; y  
 (c) un electrolito que consiste en iones en un disolvente en el que los cationes son iones orgánicos e iones metálicos;
- 10 y en donde el método comprende la etapa que consiste en el paso de una corriente a través de la celda para producir grafeno y/o estructuras de nanoplaquetas de grafito en el electrodo negativo.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que el electrodo negativo comprende un compuesto de grafito estratificado en el que los cationes pueden intercalarse.
- 15 3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el electrodo negativo se selecciona entre grafito pirolítico altamente ordenado, grafito natural y grafito sintético.
- 20 4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los cationes orgánicos son cationes de alquilamonio.
5. Un método según la reivindicación 4, en el que los cationes de alquilamonio son de tetraalquilamonio.
- 25 6. Un método según la reivindicación 5, en el que los cationes de alquilamonio se seleccionan entre tetrabutilamonio, tetraetilamonio y tetrametilamonio.
7. Un método según la reivindicación 4, en el que los cationes de alquilamonio son de trialquilamonio.
- 30 8. Un método según la reivindicación 7, en el que los cationes de trialquilamonio se seleccionan entre tributilamonio, trietilamonio y trimetilamonio.
9. Un método según la reivindicación 4, en el que los cationes de alquilamonio son de dialquilamonio.
- 35 10. Un método según la reivindicación 9, en el que los cationes de dialquilamonio se seleccionan entre dibutilamonio, dietilamonio y dimetilamonio.
11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los cationes metálicos son
- 40 (a) cationes de hierro; o  
 (b) cationes de estaño; o  
 (c) cationes de litio.
12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los contraiones son seleccionados entre cloruro, tetrafluoroborato, perclorato y hexafluorofosfato.
- 45 13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el grafeno o las estructuras de nanoplaquetas de grafito que tienen un espesor inferior a 100 nm se separan del electrolito mediante al menos una técnica seleccionada entre:
- 50 (a) filtración;  
 (b) uso de fuerzas centrífugas para precipitar el grafeno o las estructuras de nanoplaquetas de grafito; y  
 (c) recogida del grafeno o de las estructuras de nanoplaquetas de grafito en la interfaz de dos disolventes inmiscibles.
- 55 14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el grafeno o las estructuras de nanoplaquetas de grafito exfoliadas electroquímicamente se tratan además utilizando energía ultrasónica.
- 60 15. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el grafito en el electrodo negativo es funcionalizado electroquímicamente antes de su exfoliación por oxidación en ácido nítrico o fluoración utilizando ácido fluorhídrico.

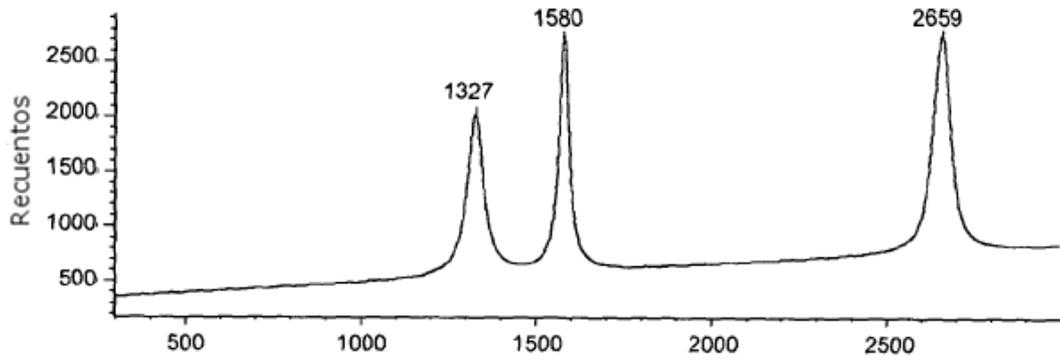


Figura 1a

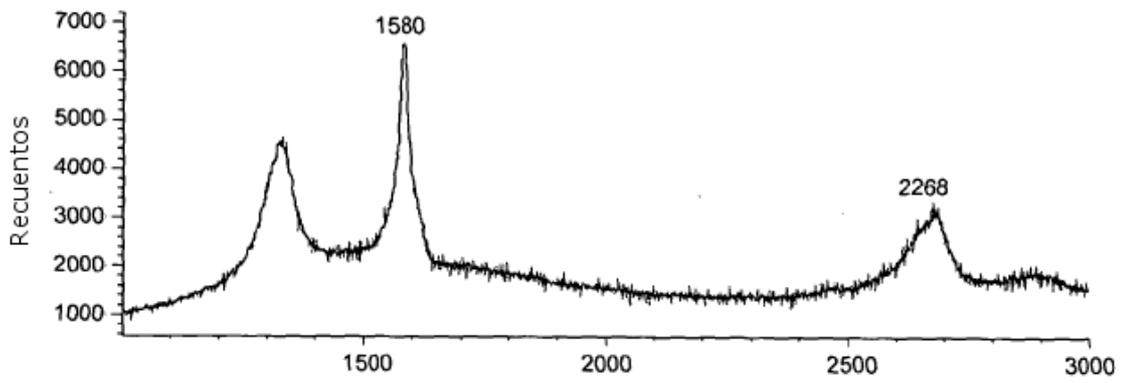


Figura 1b

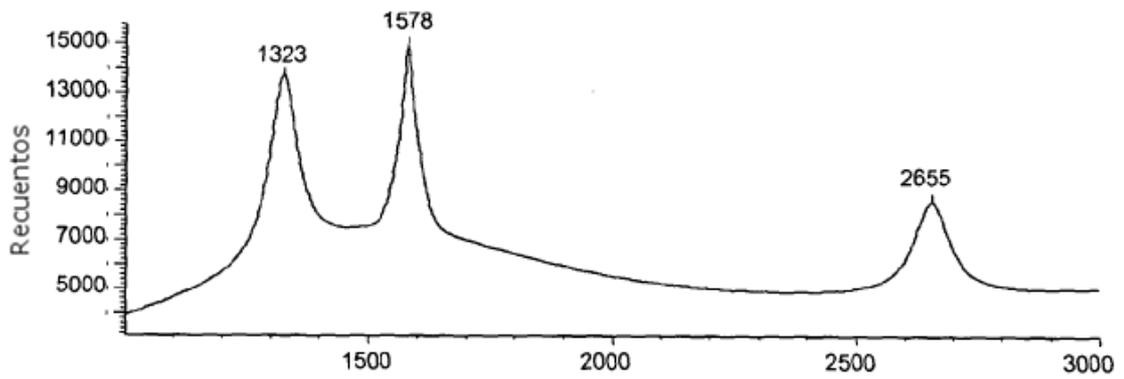


Figura 1c

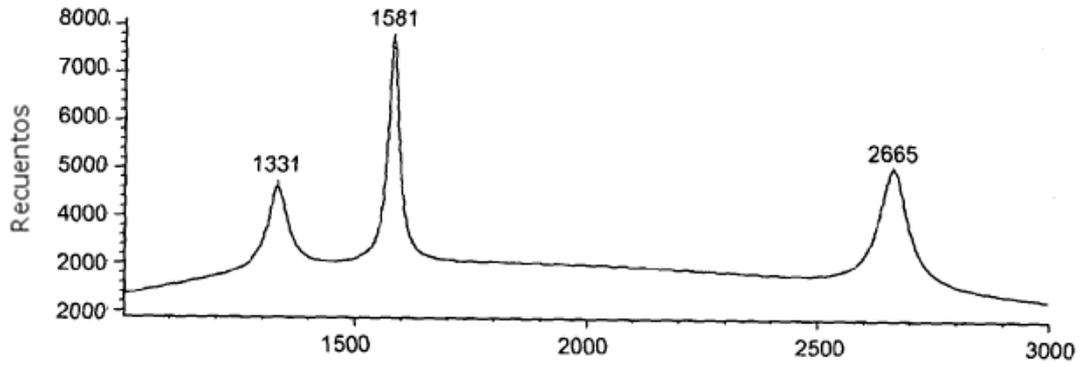


Figura 1d

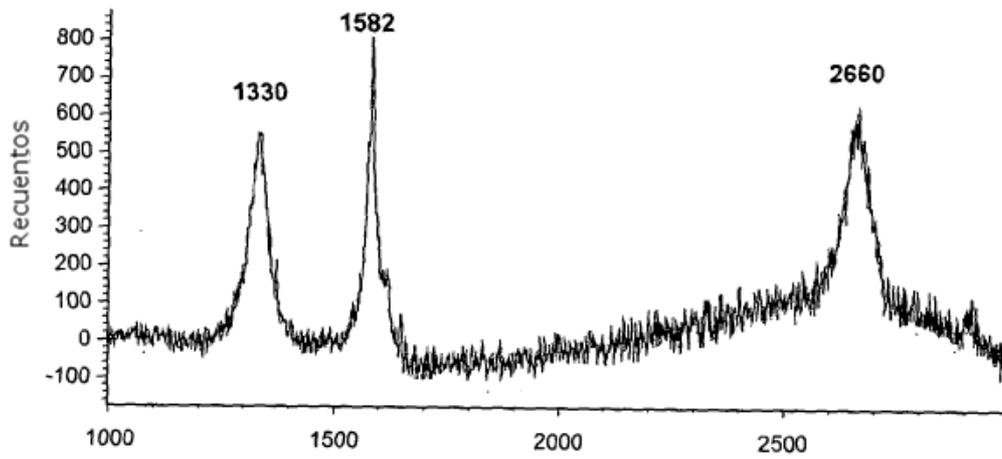


Figura 2a

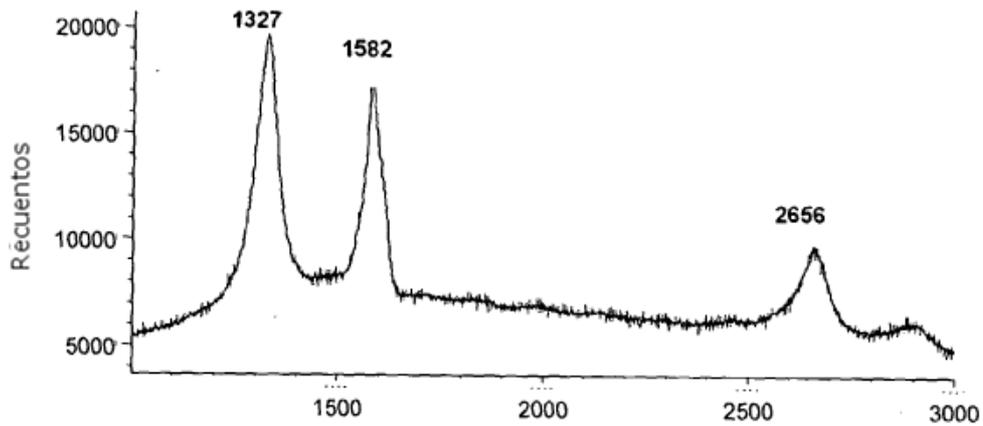


Figura 2b

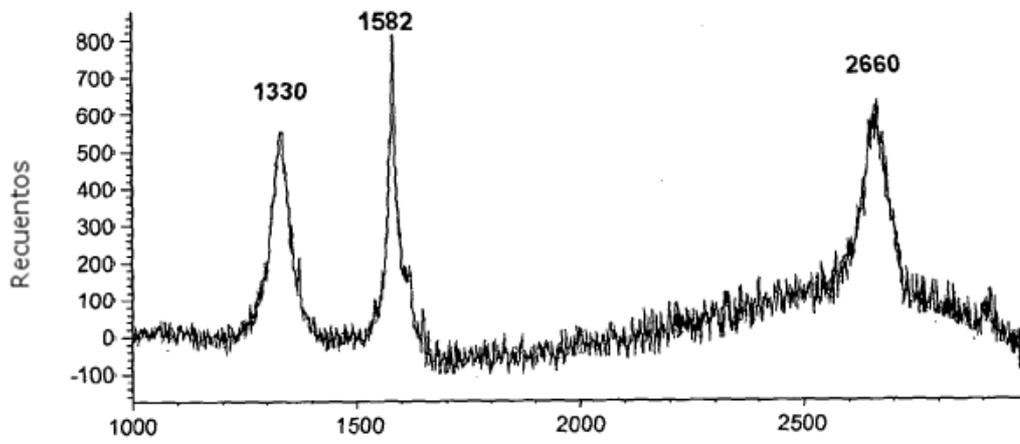


Figura 2c

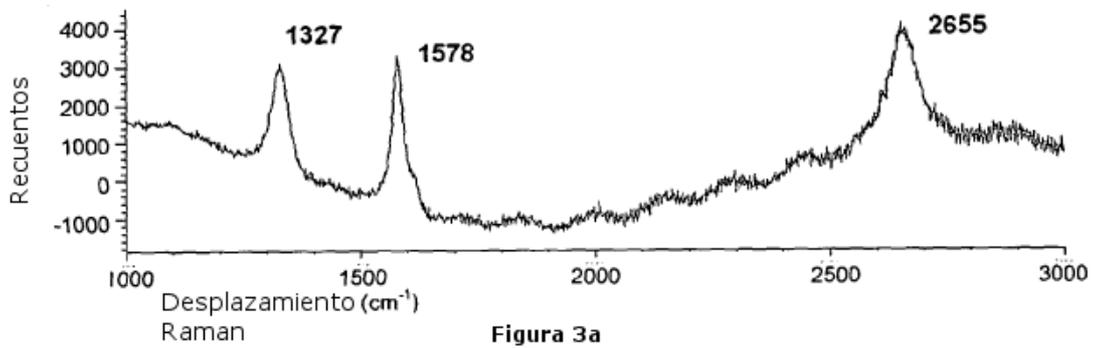


Figura 3a

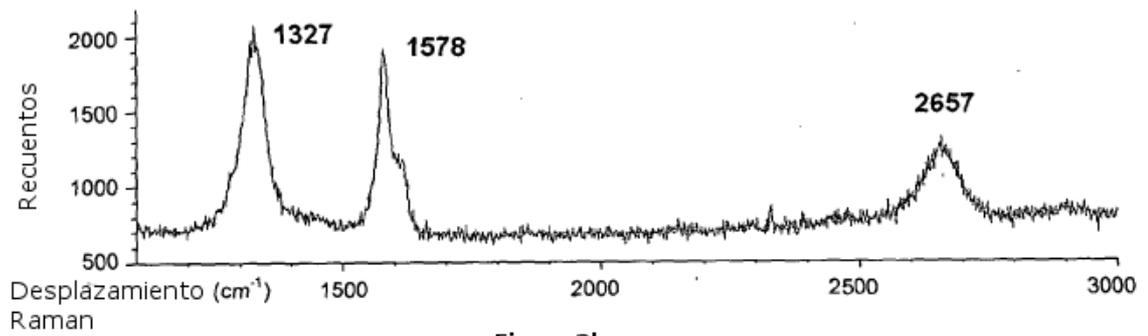


Figura 3b

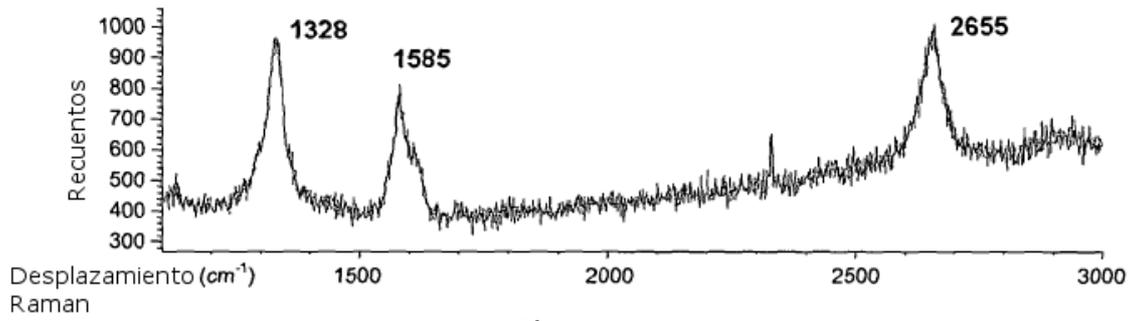


Figura 3c

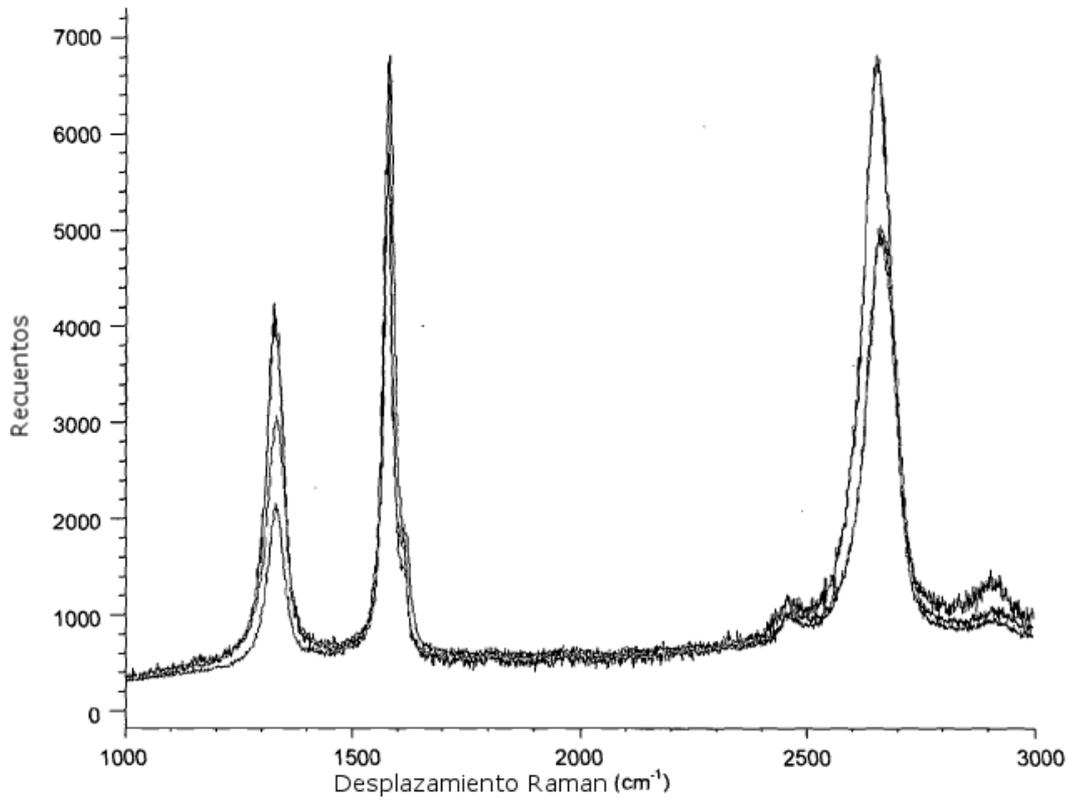


Figura 4

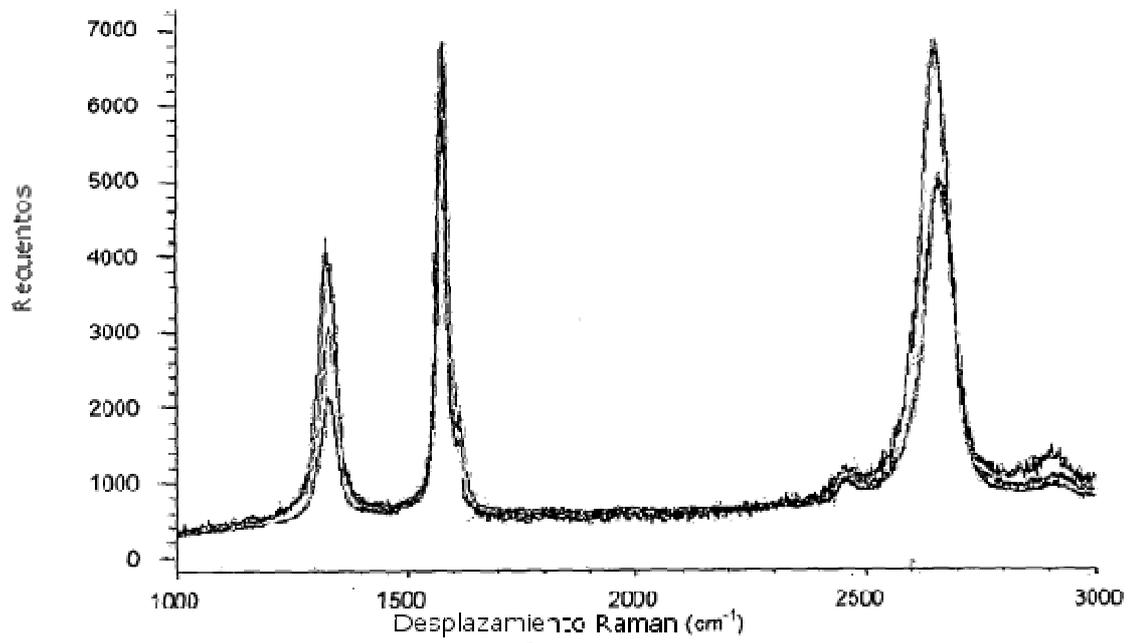


Figura 5a

Fig 5b

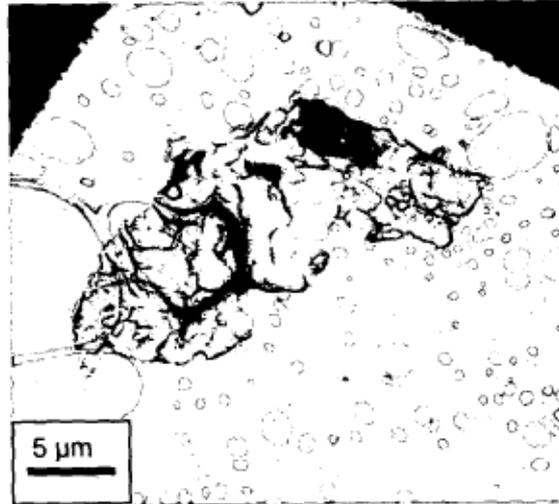


Fig 5c

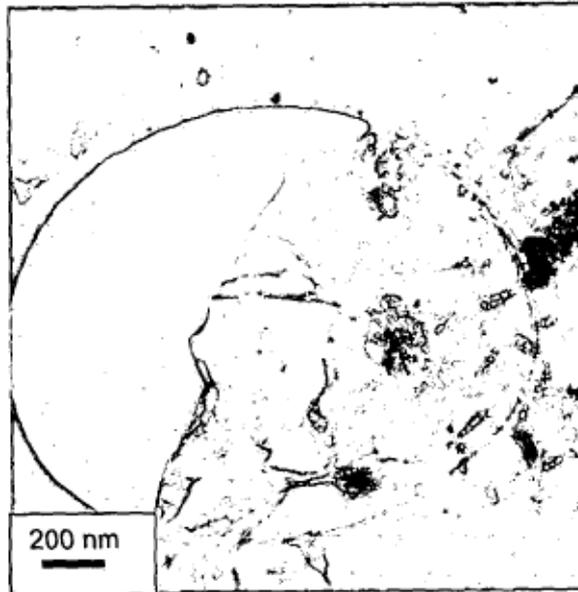


Fig 5d



Fig 5e



Fig 5f



Fig 5g

