

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 598**

21 Número de solicitud: 201831174

51 Int. Cl.:

**C01B 32/184** (2007.01)

**C01B 21/064** (2006.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**03.12.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**03.06.2020**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (50.0%)  
C/ SERRANO 117  
28006 MADRID ES y  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo;  
PRIMO ARNAU, Ana María y  
RENDÓN PATIÑO, Alejandra**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de heterouniones de grafeno y nitruro de boro**

57 Resumen:

La presente invención describe la preparación de nuevos materiales con heterouniones de grafeno y nitruro de boro en configuración de superestructura como películas de gran área y como polvos que pueden dispersarse en fase líquida. Por heterounión se entiende un material que contiene láminas de grafeno en contacto con láminas de nitruro de boro. Las heterouniones de la presente invención se caracterizan porque en ellas existe una superposición de los hexágonos de ambos materiales. Esta configuración especial de la heterounión con coincidencia en la superposición de hexágonos se denomina como superestructura.

ES 2 764 598 A1

## DESCRIPCIÓN

**Procedimiento para la preparación de heterouniones de grafeno y nitruro de boro**

5

Campo de la invención

La presente invención describe la preparación de nuevos materiales con heterouniones de grafeno y nitruro de boro en configuración de superestructura como películas de gran área y como polvos que pueden dispersarse en fase líquida. Por heterounión se entiende un material que contiene láminas de grafeno en contacto con láminas de nitruro de boro. Las heterouniones de la presente invención se caracterizan por que en ellas existe una superposición de los hexágonos de ambos materiales. Esta configuración especial de la heterounión con coincidencia en la superposición de hexágonos se denomina como superestructura.

15

Antecedentes de la invención

Es conocido que las propiedades electrónicas y de movilidad electrónica de películas de grafeno dependen, entre otras cosas, de cuál es el sustrato en el que estas películas se encuentran depositadas (Hirai, H.; Tsuchiya, H.; Kamakura, Y.; Mori, N.; Ogawa, M. Electron mobility calculation for graphene on substrates. *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)* **2014**, 116 (8), 083703/1). El nitruro de boro (BN) es un material isoestructural con el grafeno y es uno de los soportes sobre los que se ha depositado el grafeno y sobre el cual el grafeno puede llegar a exhibir propiedades muy notables de movilidad electrónica y conductividad (Uddin, M. A.; Glavin, N.; Singh, A.; Naguy, R.; Jespersen, M.; Voevodin, A.; Koley, G. Mobility enhancement in graphene transistors on low temperature pulsed laser deposited boron nitride. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 107 (20), 203110/1).

20

25

30

35

Recientemente se ha descrito que el grafeno y el nitruro de boro puede formar una heterounión (contacto entre las láminas de los dos materiales) en el que los anillos hexagonales del grafeno pueden llegar a superponerse con los anillos del nitruro de boro (configuración en superestructura) (Tang, S.; Wang, H.; Zhang, Y.; Li, A.; Xie, H.; Liu, X.; Liu, L.; Li, T.; Huang, F.; Xie, X. et al. Precisely aligned graphene grown on hexagonal boron nitride by catalyst free

chemical vapor deposition. *Sci Rep* **2013**, 3, 2666.). Esta disposición de la heterounión grafeno-BN da lugar a una variación de las propiedades del grafeno que hacen que exhiba comportamientos diferentes a los que presenta el grafeno en cualquier soporte e incluso sobre el nitruro de boro, pero con otra configuración al azar sin que se produzca la coincidencia en los hexágonos de ambas estructuras. Estudios teóricos indican que la presencia de los hexágonos de BN en superposición con los de grafeno modula la distribución electrónica del grafeno y ello puede reflejarse en propiedades nuevas (Giovannetti, G.; Khomyakov, P. A.; Brocks, G.; Kelly, P. J.; van den Brink, J. Substrate-induced bandgap in graphene on hexagonal boron nitride. *Los Alamos Natl. Lab., Prepr. Arch., Condens. Matter* **2007**, 1; Sakai, Y.; Saito, S.; Cohen, M. L. Lattice matching and electronic structure of finite-layer graphene/h-BN thin films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, 89 (11), 115424/1). Esta asociación de grafeno y BN deriva del establecimiento de fuerzas de van der Waals entre ambas láminas que son máximas cuando se produce la superposición de los anillos hexagonales de ambas láminas.

En el estado del arte se ha descrito la formación de heterouniones grafeno-BN con esta configuración de superestructura por deposición de ambos materiales previamente formados, uno sobre otro (Dean, C. R.; Young, A. F.; Meric, I.; Lee, C.; Wang, L.; Sorgenfrei, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kim, P.; Shepard, K. L. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5 (10), 722). Sin embargo, este procedimiento no es satisfactorio, puesto que la deposición al azar, o controlada por un operador, de una lámina sobre otra, sólo puede conducir a la formación de heterouniones con superposición de hexágonos en áreas pequeñas, típicamente de unas pocas micras. Además, este procedimiento basado en la deposición de un componente sobre otro no puede conducir a la formación de materiales en forma de polvo. En los materiales en forma de polvo, es posible dispersar el sólido en una fase líquida y que, al igual que en las películas, se de en todas las partículas dispersadas heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura.

Por otra parte, se ha descrito en la literatura química que los cristales de nitruro de boro pueden ser exfoliados dando lugar a láminas de un átomo de espesor o a paquetes de unas pocas láminas cuando estos cristales de nitruro de boro son sometidos a ondas de ultrasonidos en medios líquidos que

contienen aditivos que favorecen la exfoliación (Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2013**, *340* (6139), 1420). Entre estos aditivos se han descrito polímeros y en particular el poliestireno de peso molecular en el rango adecuado para ser soluble en el disolvente en el que se lleva a cabo la exfoliación. Otros polímeros que también producen la exfoliación en disolventes de cristales de BN por tratamiento con ultrasonidos son el polimetacrilato y los alcoholes polivinílicos (May, P.; Khan, U.; Hughes, J. M.; Coleman, J. N. Role of Solubility Parameters in Understanding the Steric Stabilization of Exfoliated Two-Dimensional Nanosheets by Adsorbed Polymers. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (20), 11393).

Igualmente es conocido en el estado del arte que el tratamiento térmico a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno (pirólisis) de algunos materiales orgánicos puede dar lugar a materiales grafénicos. En particular, la pirólisis de polímeros naturales, tales como alginatos o quitosanos, da lugar a grafenos que pueden contener porcentajes residuales de oxígeno y otros heteroátomos (Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J. M.; Garcia, H. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48* (74), 9254; Dhakshinamoorthy, A.; Primo, A.; Concepcion, P.; Alvaro, M.; Garcia, H. Doped Graphene as a Metal-Free Carbocatalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Benzylic Hydrocarbons, Cyclooctane and Styrene. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (23), 7547). Estos grafenos con imperfecciones y elementos dopantes poseen la estructura bidimensional (2D) en forma de lámina con ordenamiento hexagonal de átomos de carbono, pero presentan una densidad de defectos que consisten en la presencia de funciones oxigenadas como ácidos carboxílicos o grupos cetona e hidroxilo, la presencia de vacantes de uno o varios átomos de carbono y la presencia de anillos de cinco, siete u otro número de miembros.

30

#### Descripción de la invención

La presente invención describe que, de manera inesperada, la pirólisis de mezclas de poliestirenos y nitruro de boro preformado da lugar a heterouniones de grafeno y BN donde ocurre la superposición de los hexágonos característicos de ambas estructuras 2D de grafeno y nitruro de boro.

35

Concretamente la invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material con heterouniones grafeno-nitruro de boro como películas o materiales no soportados en ninguna superficie, pero dispersable en medios líquidos, donde las láminas de grafeno y nitruro de boro en contacto se encuentran en una configuración de superestructura. Dicho proceso parte de cristales de nitruro de boro y de poliestireno y consta de, al menos, las siguientes etapas:

- a. Exfoliación de los cristales de nitruro de boro (BN) por tratamiento con ultrasonidos en una disolución de poliestireno en una relación nitruro de boro a poliestireno en peso entre 0.01 y 1 y una concentración de poliestireno entre 0.1 y 20 mg mL<sup>-1</sup>,
- b. Pirólisis del poliestireno conteniendo nitruro de boro exfoliado en ausencia de oxígeno a una temperatura entre 700 y 1400 °C.

Según una realización particular, el proceso descrito puede comprender, además, una etapa anterior a las etapas a y b consistente en la limpieza de la superficie por métodos físicos, químicos o una combinación de ambos, por ejemplo, esta limpieza química se puede realizar con un compuesto seleccionado entre ácido clorhídrico, o una corriente de hidrógeno, o mezclas de ambos a una temperatura entre 200 y 500 °C. Además, las superficies metálicas pueden estar orientadas preferentemente en alguna cara cristalográfica.

Según la presente invención, las mezclas de poliestireno y láminas de BN exfoliado se pueden conseguir sometiendo a ultrasonidos muestras comerciales de cristales de nitruro de boro en una solución que contiene poliestireno. La potencia del generador de ultrasonidos y el tiempo del tratamiento debe ser optimizado para conseguir la exfoliación del nitruro de boro, mayoritariamente al estado de monoláminas de un átomo de espesor. Cuando el tratamiento de exfoliación se lleva a cabo en condiciones moderadas, también pueden estar presentes paquetes de nitruro de boro de varias láminas en las que no se ha producido una exfoliación completa de la estructura del nitruro de boro hasta el estado de monolámina. Esta posibilidad de que se encuentren presentes en la suspensión partículas de BN de varias láminas no afecta al hecho de que los materiales obtenidos sigan teniendo heterouniones grafeno-BN con configuración en las capas en contacto entre grafeno y BN de superestructura.

Se pueden usar poliestirenos de diferentes pesos moleculares promedios y distribuciones de pesos, siendo los requisitos necesarios para la presente invención su solubilidad en el disolvente empleado, su capacidad de exfoliación

del nitruro de boro y la habilidad para formar grafeno en la pirólisis. Poliestirenos que resultan adecuados son muestras con cadenas sin ramificar de peso molecular superior a 2.000 dalton, preferentemente entre 2 000 y 1 000 000 dalton y es interesante que posea, al menos, un sustituyente en los anillos aromáticos, así como que sean solubles, como por ejemplo, en diclorometano, agua u otros solventes.

La sustitución en el anillo aromático del poliestireno puede ser adecuada para conseguir el dopaje del grafeno resultante con heteroátomos y para favorecer la solubilidad del material en ciertos disolventes, como, por ejemplo, agua cuando el polímero contiene grupos sulfónicos, entre otros. Así, sustituyentes adecuados para obtener grafenos dopados con N son los grupos amino.

Según una realización particular, los sustituyentes de los anillos aromáticos pueden estar seleccionados entre halógenos, grupos hidroxilo y alcoxilo, grupos amino y aminos mono y disustituidos, amidas, ureas, nitro, sulfónico, grupos alquilo y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular, el medio líquido donde se dispersa la heterounión grafeno-nitruro de boro puede estar seleccionado entre agua a cualquier pH, disolventes orgánicos seleccionados entre diclorometano, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, aminas, nitrilos, cetonas y mezclas de cualesquiera de ellos en cualquier proporción.

Los disolventes que se pueden emplear deben ser adecuados para conseguir la exfoliación del BN y pueden ser disolventes orgánicos, como compuestos halogenados, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, alcoholes, ésteres, amidas, sulfóxidos, entre otros. También se pueden utilizar mezclas de disolventes. Un disolvente conveniente es, por ejemplo, el diclorometano. La relación en peso entre la cantidad de poliestireno, nitruro de boro y disolvente puede ajustarse para conseguir la dispersión del polímero y la exfoliación de BN. Una relación adecuada de poliestireno a cristales de nitruro de boro está entre 1 y 10 veces superior. La cantidad de disolvente se varía para conseguir suspensiones con un contenido en poliestireno entre 0.1 y 20 mg/ml.

Conseguida la dispersión, esta suspensión de BN exfoliado estabilizada en poliestireno en un disolvente puede emplearse, bien para la preparación de películas delgadas de espesor nanométrico sobre sustratos adecuados, o bien para la obtención de sólidos plásticos en forma de polvos. En la preparación de películas, unas gotas de la dispersión anterior se dejan caer sobre una superficie

limpia de un sustrato sobre el que se pretende depositar la película. El sustrato puede estar girando a una determinada velocidad, como en la técnica denominada recubrimiento por giro. Las velocidades de giro pueden encontrarse entre 2 000 y 6 000 revoluciones por minuto. La limpieza de los sustratos se puede llevar a cabo por una combinación de lavados con disolventes (acetona, alcohol isopropílico, agua, etc) y tratamientos físicos o químicos como luz ultravioleta, plasma, ozonización, etc. Dependiendo de la concentración de poliestireno y de la cantidad de nitruro de boro y de su grado de exfoliación se consiguen películas con espesores en torno a 10 nm hasta de más de 30 nm.

5  
10 Si se pretende preparar en polvo, la suspensión de BN y poliestireno se evapora a presión reducida y el residuo plástico resultante se coloca en un crisol de cerámica o de otro material refractario. Aunque el procedimiento puede dar lugar a la deposición de una película gruesa del poliestireno conteniendo nitruro de boro sobre el crisol, el espesor de las mismas permite el raspado del material y su separación del mismo con aspecto de virutas o escamas de material  
15 particulado, tanto antes del proceso de pirólisis como el del residuo carbonoso con posterioridad al mismo.

El tratamiento de pirólisis se puede llevar a cabo en un horno eléctrico o por otros medios. En cualquier caso se debe el ataque de oxígeno durante el  
20 proceso de pirólisis, por ejemplo, evacuando el sistema a vacío o purgando el aire mediante un gas inerte. En el caso de realizar el proceso a vacío, es recomendable mantener la presión por debajo de  $10^{-3}$  torr mediante evacuación continua del sistema. Si se realiza la pirólisis con gases inertes, estos pueden ser  $N_2$ , Ar, He y mezclas de los mismos, pudiendo contener un porcentaje de  $H_2$   
25 entre el 1 y el 20 % como agente reductor. El programa de temperaturas puede tener una etapa de acondicionamiento a temperaturas en torno a 200 °C antes de aumentar la temperatura a los valores de la pirólisis. Un programa de pirólisis posible es aumentar la temperatura desde ambiente a 200 °C a una velocidad de  $5\text{ °C min}^{-1}$ , mantener 200 °C durante 2 h y transcurrido este tiempo aumentar la  
30 temperatura con una rampa de  $1\text{ °C min}^{-1}$  hasta 900 °C. La temperatura máxima puede estar comprendida entre 700 y 1400 °C y se mantiene por un tiempo, por ejemplo, de 2 h. Al final de la pirólisis, el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente manteniendo el sistema bajo vacío o en flujo de gas inerte. Otros hornos y procedimientos de calentar son también posibles.

En las películas, el poliestireno conteniendo nitruro de boro exfoliado puede estar soportado sobre sustrato de cuarzo, vidrio, metálico, cerámico y combinaciones de los mismos, plano, con cualquier geometría o recubriendo un objeto.

5 Los sustratos pueden ser metales, cómo láminas de oro, platino, cobre, níquel, así como vidrios y cuarzos de diferentes calidades y composiciones y materiales cerámicos entre otros sustratos posibles.

Según una realización particular el sustrato es plano a base de cuarzo y tiene una superficie preferentemente superior a  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  y la pirólisis se lleva a cabo a  
10 900 °C.

Según otra realización particular el sustrato es metálico y puede estar seleccionado entre cobre, níquel, titanio, hierro, aluminio, cromo, oro, platino, iridio, plata y combinaciones de los mismos.

En el procedimiento de obtención descrito, las láminas de grafeno y nitruro de boro en contacto se encuentra preferentemente en una configuración de  
15 superestructura y el grafeno puede poseer defectos en su estructura, pudiendo contener, al menos, un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno, azufre, boro, fósforo y combinaciones de los mismos

Según una realización de la presente invención, las etapas a y b pueden ir  
20 seguidas de una serie de etapas seleccionadas entre recuperación del material del crisol, molienda de las virutas obtenidas, dispersión del material en un medio líquido, o combinaciones de las mismas. En un caso particular, la etapa de dispersión se puede llevar a cabo por medios mecánicos seleccionados entre agitación, tratamiento por ultrasonidos o combinaciones de los mismos.

25 Según una realización particular, ademásde BN y poliestireno, en el procedimiento de la presente invención puede estar presente un precursor de otro material 2D que se forma en la pirólisis como otra fase separada. De manera preferente dicho precursor del disulfuro de molibdeno es la sal bis amonio del tetrasulfuro de molibdeno (VI).

30 La presente invención también se refiere a las heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructuras obtenidas por el procedimiento descrito anteriormente, Es importante resaltar que debido a la existencia de superestructura, la heterounión posee actividad catalítica, electrocatalítica ó fotocatalítica superior a la de los componentes independientes. Asimismo, de  
35 nuevo la existencia de superestructura determina que estas heterouniones

posean propiedades de impedancia caracterizadas por una movilidad electrónica y facilidad de transferencia electrónica con el electrolito superior a la de sus componentes individuales.

Caracterización.

5 El tratamiento de pirólisis descrito anteriormente transforma el poliestireno en grafeno, formándose una heterounión grafeno-BN. El grafeno que se obtiene en el proceso es conocido en el estado del arte como grafeno imperfecto. Las imperfecciones que pueden estar presentes en el grafeno incluyen entre otras, vacantes de uno o varios átomos de carbono, agujeros y  
10 zonas de ausencia de carbonos, ciclos con un número de miembros diferentes a seis y la presencia de heteroátomos que actúen como elementos dopantes del grafeno. En este último caso, el poliestireno puede estar convenientemente sustituido con grupos que contengan este heteroátomo o el heteroátomo puede estar presente en el medio o en el sustrato. Un heteroátomo muy común es el  
15 oxígeno que puede provenir de un sustrato cerámico o de vidrio. Otro heteroátomo que puede ser deseable es el nitrógeno.

La formación del grafeno imperfecto a partir del poliestireno, bien como película o como polvo, puede demostrarse llevando a cabo el mismo tratamiento de pirólisis descrito anteriormente en ausencia de BN.

20 La característica principal de la heterounión grafeno-BN como consecuencia del método de preparación aquí descrito es la configuración como superestructura, observándose en grandes regiones del material la superposición de los hexágonos del grafeno con los del BN que es característica distintiva de las superestructuras grafeno-BN.

25 La formación de grafeno imperfecto y la presencia de BN pueden establecerse por espectroscopías Raman y fotoelectrónica de rayos X. Así, los espectros Raman muestran las bandas de grafenos imperfectos denominadas en el estado del arte como 2D, G y D, apareciendo a 2700, 1590 y 1350  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Mientras que la banda G se atribuye a la vibración de enlaces  
30 con carbono grafénico, la banda D está asociada a la presencia de defectos en la estructura. Por ello, la relación de intensidades entre las bandas G y D es considerada como una medida cuantitativa de la densidad de defectos en el material grafénico. En el caso del grafeno con defectos que proviene de la pirólisis de poliestirenos en las condiciones indicadas en el presente documento,  
35 las intensidades relativas entre las bandas G y D varían entre 1.5 y 0.9,

dependiendo de los parámetros empleados en el proceso. Entre estos parámetros se encuentra la naturaleza del soporte, el programa de temperaturas seguido, los tiempos de pirólisis empleados, la atmósfera de la pirólisis y la configuración del horno, entre otros.

5           En el caso de la heterounión grafeno-BN con configuración de superestructura aquí descrita, la presencia de BN da lugar en espectroscopía Raman a la aparición de un pico característico de BN sobre  $1335\text{ cm}^{-1}$  que se superpone con la banda D del grafeno, la cual aparece más ancha con respecto a la de BN que es más estrecha.

10           En espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se observa la presencia de las señales correspondientes a los picos de C 1s, N 1s y B 1s. La estimación cuantitativa de los porcentajes atómicos establece que la proporción B/N en todos los casos es 1, mientras que la proporción B/C depende del contenido de BN en el poliestireno antes de la pirólisis. Se han obtenido porcentajes de B/C  
15           entre 5 y 1, siendo valores habituales en torno a 3. El análisis en componentes individuales para los picos de estos elementos indica un solo componente para el B correspondiente a B grafénico, mientras que el N presenta dos componentes, uno de ellos debido a átomos de N grafénico y otro componente menor atribuible a átomos de N de tipo piridínico. Por su parte, el pico C 1s  
20           muestra una contribución superior al 80 % debido a átomos de carbono de tipo grafénico con una energía de enlace a 284.6 eV y otros componentes en menor proporción que corresponde a átomos de carbono en defectos.

          La microscopía de fuerza atómica permite determinar con resolución subnanométrica el espesor de las películas de las heterouniones grafeno-BN y  
25           de cada una de las capas. Las imágenes frontales de estas películas muestran superficies planas con rugosidad muy baja en el rango inferior al nanómetro. Los perfiles de alturas con resolución subnanométrica muestran que estas películas pueden tener un espesor variable dependiendo del grosor de la película de poliestireno conteniendo BN precursora y el grado de exfoliación del BN. Los  
30           valores de espesor están comprendidos entre unos pocos nanómetros hasta decenas de nanómetros. En una realización de esta invención se mide un espesor total de ambas capas de 15 nm, con un espesor de la capa de BN de 12 nm.

          En el caso de polvos de la heterounión, estos materiales se pueden  
35           dispersar en un disolvente y unas gotas de esta dispersión se pueden depositar

sobre una superficie atómicamente plana como, por ejemplo, de mica o una oblea de silicio cristalino. En estas muestras se observa la presencia de partículas de dimensiones laterales en el rango de micras. El espesor de ambos componentes en la heterounión se puede medir igualmente, obteniéndose  
5 valores en el rango a los indicados anteriormente para las heterouniones en forma de película.

La microscopía electrónica de transmisión revela la superposición de la estructura de grafeno sobre la de BN. Para el estudio de estas películas puede ser necesario separar las muestras del sustrato mediante raspado u otro  
10 procedimiento adecuado y analizar los trozos de película sobre una rejilla portamuestra habitual para el estudio de muestras por microscopía de transmisión. Otras técnicas mecánicas o de bombardeo que producen la perforación del soporte donde está colocada la película pueden también emplearse para conseguir las imágenes de estas películas que se correspondan  
15 lo más fielmente posible a la situación en la que se encuentran en el soporte.

Las imágenes con alta resolución muestran el ordenamiento atómico esperable para la estructura grafénica y de BN. El número de capas de cada uno de los componentes puede estimarse también por estas imágenes en las zonas en las que se observan las películas de perfil. La técnica de microscopía permite  
20 también determinar el modelo de difracción de electrones en un área seleccionada. En esta técnica los electrones que atraviesan el material sufren el fenómeno de difracción como consecuencia del ordenamiento atómico que posee el material. En el caso del grafeno y del BN ambos materiales exhiben un modelo de difracción hexagonal característico con parámetros que, aunque son  
25 casi coincidentes, son distinguibles como consecuencia del parámetro de red algo mayor para el BN con respecto al grafeno. Por ello los modelos de difracción de ambos materiales son distinguibles en la heterounión. La característica de la superestructura grafeno-BN es la superposición de los anillos de ambos componentes, lo que se refleja en la coincidencia en la posición de los  
30 modelos de difracción de cada uno de los componentes. El área analizada mediante la técnica de difracción de electrones puede ser de unos pocos micrómetros cuadrados. Pero el análisis del modelo de difracción de electrones se puede llevar a cabo en cualquiera de los puntos de la película de dimensiones de  $\text{cm}^2$  o superiores, observándose para las muestras preparadas según la  
35 presente invención un alto grado de coincidencia de estos modelos de difracción

de electrones para el grafeno y el BN en cualquier punto de la película en el que se realice este análisis, todos ellos indicando a la existencia de una heterounión grafeno-BN como superestructura.

Un estudio similar por microscopía electrónica de transmisión y el análisis  
5 del modelo de difracción de electrones en un área seleccionada puede llevarse a cabo para las muestras preparadas en forma de polvo. En este caso, es necesario proceder a la dispersión del material en una fase líquida y analizar la configuración del material dispersado mediante la deposición de una gota de esta dispersión sobre una rejilla portamuestras y la evaporación del disolvente.  
10 También para estas muestras se obtienen modelos de difracción de electrones para el grafeno y el BN que presentan la coincidencia en los ángulos en los que los seis puntos característicos de la estructura hexagonal aparece, indicando que también estos materiales en forma de polvo tiene lugar la característica distintiva de las superestructuras de grafeno-BN, cualquiera que sea la partícula  
15 que se analice.

Las imágenes de microscopía muestran la existencia de la superestructura en la heterounión grafeno-BN aunque las capas de grafeno, de BN o ambas estén constituidas por una o más capas. El número de capas de cada uno de los componentes depende en la presente invención de la extensión  
20 de la exfoliación de BN que se alcance en el proceso de dispersión y de la concentración de poliestireno cuando se lleva a cabo esta exfoliación, entre otros parámetros. En el caso de heterouniones como películas, el espesor final de la película de poliestireno con BN se puede controlar con la velocidad en el proceso de recubrimiento por giro, pudiéndose alcanzar heterouniones de  
25 monoláminas de grafeno-BN con configuración de superestructura.

Propiedades catalíticas de las superestructuras.

La presente invención describe la preparación de superestructuras de grafeno imperfecto-BN de una o varias capas en ambos componentes mediante  
30 la pirólisis de láminas de BN obtenidas por exfoliación con poliestirenos de cristales de BN, de manera que se obtienen películas de un área grande ( $\text{cm}^2$  o superior) sobre soportes arbitrarios o como polvos dispersables en diferentes disolventes donde todas las partículas dispersadas poseen la configuración de superestructura. Sin embargo, la preparación de estos materiales siguiendo el  
35 procedimiento aquí descrito en extensión o cantidad suficiente ha hecho posible

establecer propiedades de estos materiales que superan en eficiencia las propiedades que son conocidas para el grafeno, BN o las heterouniones de ambos componentes que no presentan la configuración de superestructura.

Entre estas propiedades mejoradas se encuentran la actividad catalítica, electrocatalítica y fotocatalítica de los mismos. Esta actividad hace posible promover un cambio químico en compuestos en contacto con la superestructura con mayor rapidez y facilidad que materiales análogos que no poseen esta configuración, bien sea por el calentamiento, la irradiación con energía electromagnética o por la polarización con una diferencia de potencial.

Así, por ejemplo, películas de heterouniones de grafeno-BN pueden actuar como catalizadores de procesos electroquímicos (electrocatalizadores). Entre la multitud de procesos electrocatalíticos, una reacción de gran importancia es la reducción electroquímica del oxígeno a peróxido de hidrógeno. La eficiencia del electrodo para llevar a cabo esta reacción depende de la naturaleza del material y se puede establecer determinando el sobrepotencial que es necesario aplicar para conseguir una determinada densidad de corriente o, viceversa, la intensidad de corriente que pasa por el electrodo cuando este se polariza a un determinado potencial. Se observó que la eficiencia del electrodo constituido por la superestructura de grafeno imperfecto-BN es entre tres y cinco veces mejor que la de una heterounión grafeno-BN obtenida por un procedimiento similar, pero sin que se produzca la configuración de superestructura. Esta muestra control se preparó dispersando BN exfoliado y una muestra de grafeno preformado comercial que se sometieron a tratamiento térmico idéntico a la pirólisis seguida en la preparación de la heterounión grafeno-BN con configuración en superestructura. En este caso, no se produce la formación del grafeno utilizando el BN como plantilla, puesto que el grafeno ya está formado. Otras reacciones electrocatalíticas como la generación de oxígeno a partir del agua ocurren con mejores eficiencias utilizando heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura, en este caso con grafenos conteniendo átomos de N como elementos dopantes.

La superestructura de grafeno-BN también puede exhibir actividad fotocatalítica, particularmente cuando la lámina de grafeno está dopada con heteroátomos tales como nitrógeno o fósforo o actúa como soporte de óxidos metálicos o posee nanopartículas metálicas. Así se prepara una muestra de la superestructura con un poliestireno que contiene N en su estructura por estar

presentes sustituyentes amino. Cuando estos materiales constituidos por heterouniones con configuración de superestructura de grafeno dopado con nitrógeno-BN son expuestos a las radiaciones UV-vis en contacto con una disolución acuosa que contiene amina como agente donador de electrones, se observa la generación de hidrógeno. La eficiencia de generación fotocatalítica de hidrógeno es 1,5 mayor en el material que presenta superestructura con respecto a muestras análogos de heterouniones grafeno dopado con N-BN sin presentar esta configuración. Otras reacciones fotocatalíticas de grafenos dopados conteniendo nanopartículas de platino, oro u otros metales, funcionan con más rendimiento en la configuración de superestructura que en la de heterouniones análogas grafeno-BN que no poseen esta configuración.

Además, la actividad catalítica de la superestructura grafeno-BN para la hidrogenación de alquenos en fase líquida es también superior por un factor de 2 a 5 veces a la actividad de la heterounión sin presentar esta configuración. Es conocido que como consecuencia de la presencia de defectos, los grafenos exhiben actividad catalítica para promover la hidrogenación de alquenos. También las películas de heterounión grafeno-BN poseen esta propiedad que es inherente a la presencia de defectos estructurales que puedan activar la molécula de hidrógeno.

20

#### Breve descripción de las figuras

Figura 1. Espectros de Raman obtenidos mediante excitación con un láser de 514 nm registrados para heterouniones de grafeno-BN obtenido por pirólisis del precursor de poliestireno (10 000 dalton) con BN (relación en peso 1:10) que ha sido exfoliado por tratamiento con ultrasonidos con una fuente de 750 W durante 2 h en un volumen de diclorometano de 50 ml. A efectos de comparación se presenta un espectro Raman obtenido en las mismas condiciones para una muestra del mismo poliestireno pirolizado en las mismas condiciones, pero sin contener BN.

Figura 2. A. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión tomadas para una muestra de heterounión grafeno-BN que ha sido obtenida por raspado de una película de este material sobre cuarzo. La parte central muestra el difractograma de electrones de área seleccionada para estas muestras donde se

observa la configuración de superestructura al aparecer los puntos de difracción correspondientes al grafeno y al BN en ángulos coincidentes. B. A efectos de comparación, la parte B muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y los difractogramas de electrones de área seleccionada para muestras de heterounión grafeno-BN obtenida a partir de una mezcla de grafeno y BN siguiendo un tratamiento análogo y donde no se observa la existencia de una configuración de superestructura.

Figura 3. Gráfico de Nyquist correspondiente al espectro de impedancia electroquímica para electrodos de una película de grafeno obtenida pirolizando poliestireno (10 000 dalton) (negro), heteroestructuras de grafeno-BN sin presentar superestructura (rojo), comparado con el espectro de la heteroestructura grafeno-BN presentando superestructura que ha sido obtenido siguiendo el procedimiento descrito en la presente invención (verde). Las medidas se llevaron a cabo utilizando un electrodo conductor de óxido de indio fluorado en contacto con una disolución equilibrada al aire 0.10 M de fosfato potásico acuoso como tampón a pH 7.0; el potencial de polarización fue de  $-0.60$  V frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl.

## 20 DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Habiendo descrito de forma general la preparación de películas y materiales en forma de polvos de heterouniones de grafeno-BN con configuración de superestructura, las técnicas de caracterización que demuestran la existencia de la configuración como superestructura y algunas de las propiedades (electro-/foto-)catalíticas que presentan estos materiales, los párrafos siguientes ilustran adicionalmente algunas de las formas preferentes de realización y propiedades de las heterouniones con configuración de superestructura indicadas en la presente invención.

30 Ejemplo 1. Preparación en forma de película de heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura y con varias capas de espesor en ambos componentes soportados sobre sustratos de cuarzo.

Para realizar la exfoliación de BN, se pesan 3000 mg de poliestireno de PM 280 000 dalton y se disuelve en 100 mL de diclorometano. A esta disolución

se le añade 150 mg de BN comercial en forma de cristales y se agita durante 30 min para promover la dispersión. La dispersión resultante se somete a tratamiento de ultrasonidos empleando una punta ultrasónica durante 5 h a una amplitud del 50 %, 700 W de potencia y que alterna durante este periodo ciclos de encendido y apagado de 1 s cada uno. Durante el tratamiento, la dispersión está sumergida en un baño de hielo para evitar la evaporación del disolvente. Después del tratamiento por ultrasonidos, la dispersión se centrifuga 1500 rpm durante 45 min y se procede a recoger el sobrenadante que es donde se encuentra el BN exfoliado interaccionando con el poliestireno. Para la preparación de las películas delgadas sobre soportes de cuarzo, el sobrenadante se evapora a temperatura ambiente y el sólido resultante se resuspende en 10 mL de diclorometano.

Una vez preparada la dispersión, se deposita 1 mL en soportes planos de cuarzo de 2x2 cm<sup>2</sup> empleando un equipo de recubrimiento por giro que opera a 4000 rpm durante 30 s. Las películas se depositan en crisoles de cerámica de 5 mL y se introducen en un horno eléctrico de 350 mL de volumen. El horno se cierra y se hace pasar una corriente de Ar (200 mLx $\text{min}^{-1}$ ) durante 15 min. Transcurrido este tiempo el horno se calienta a una velocidad de 5 °Cx $\text{min}^{-1}$  hasta la temperatura de 900 °C que se mantiene durante 1 h. La temperatura interior del horno se determina con un termopar conectado con el dispositivo eléctrico que controla la calefacción. Finalmente, el horno se deja enfriar a temperatura ambiente, mientras se continúa el flujo de argón.

Ejemplo 2. Preparación en forma de película de heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura y con una única lámina de espesor sobre soportes de cuarzo.

Esta muestra se preparó siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el ejemplo 1 con la diferencia que la disolución inicial contiene una mezcla 300 mg y 150 mg de poliestireno y BN, respectivamente.

Ejemplo 3. Preparación en forma de película de heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura y con varias capas de espesor sobre soportes de lámina de cobre.

El procedimiento experimental es idéntico al ejemplo 1 con la diferencia de que la muestra se deposita sobre soportes de cobre comercial que ha sido previamente cortado con una dimensión 2x2 cm<sup>2</sup>. La superficie del cobre fue previamente limpiada por tratamiento con isopropanol en ultrasonidos, enjuague  
5 con agua destilada y ozonización.

Ejemplo 4. Preparación en forma de película de heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura y con varias capas de espesor sobre soportes de lámina de cerámica.

Se realizó también un experimento semejante al ejemplo 1 empleando láminas  
10 de cerámica cocida sin acabado de superficie vítrea.

Ejemplo 5. Preparación en forma de película de heterouniones grafeno dopado con nitrógeno-BN con configuración de superestructura y con varias capas de espesor sobre soportes de cuarzo.

Con el fin de obtener superestructuras con grafenos dopados de nitrógeno se  
15 empleó un procedimiento como el descrito en el ejemplo 1 utilizando los mismos pesos y volúmenes, pero usando como precursor copolímero de estireno y 4-aminoestireno en una proporción 3:1 y que posee un peso molecular promedio de 150 000 dalton.

Ejemplo 6. Preparación en forma de película de heterouniones grafeno dopado  
20 con azufre-BN con configuración de superestructura y con varias capas de espesor sobre soportes de cuarzo.

Con el fin de obtener superestructuras con grafenos dopados de azufre se  
empleó un procedimiento como el descrito en el ejemplo 1 utilizando los mismos pesos y volúmenes, pero usando como precursor un copolímero de estireno y  
25 ácido 4-vinilbencenosulfónico en una proporción 3:1 y que posee un peso molecular promedio de 100 000 dalton.

Ejemplo 7. Preparación en forma de película de heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura y nanopartículas de metales con varias capas de espesor sobre soportes de cuarzo.

A la dispersión sobrenadante resultante de la centrifugación a 15 000 rpm tras la etapa de exfoliación de BN con poliestireno indicada en el ejemplo 1, se le puede añadir diferentes concentraciones de sales metálicas inorgánicas o compuestos organometálicos para la formación de nanopartículas en la superficie del grafeno en la heteroestructura durante la pirólisis. Asimismo, se puede depositar las disoluciones metálicas sobre el material ya pirolizado y posteriormente proceder a la formación de nanopartículas en la superficie.

Ejemplo 8. Preparación en forma de película de heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura y materiales 2-D con varias capas de espesor sobre soportes de cuarzo.

De manera similar al ejemplo 1, se puede añadir a la disolución diferentes concentraciones de materiales 2D como calcogenuros de metales de transición y fosfarenos para realizar la exfoliación conjunta o por separado y posterior mezcla. También se puede depositar la disolución de materiales 2D exfoliados sobre la película de heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura y seguidamente pirolizar dicha capa.

Ejemplo 9. Preparación de dispersiones en agua de heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura a partir de material en forma de polvo y con varias capas de espesor sobre soportes de cuarzo.

Empleando un procedimiento semejante al ejemplo 1, es posible utilizar polímeros solubles en agua como por ejemplo el polivinil alcohol y emplearlo tanto para exfoliar el BN por el método de absorción de polímero como también en el papel de precursor de grafeno.

Ejemplo 10. Preparación de dispersiones en disolventes orgánicos de heterouniones grafeno-BN con configuración de superestructura a partir de material en forma de polvo y con varias capas de espesor sobre soportes de cuarzo.

El material formado en las películas de capa gruesa se separa del crisol donde se produce la pirólisis y el polvo plástico se dispersa en diferentes disolventes mediante el empleo de ultrasonidos.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de obtención de un material con heterouniones grafeno-nitruro de boro como películas o materiales no soportados en ninguna superficie, donde las 5 láminas de grafeno y nitruro de boro en contacto se encuentran en una configuración de superestructura caracterizado porque parte de cristales de nitruro de boro y de poliestireno y consta de, al menos, las siguientes etapas:
- a. Exfoliación de los cristales de nitruro de boro por tratamiento con ultrasonidos en una disolución de poliestireno en una relación nitruro de boro a poliestireno en peso entre 0.01 y 1 y una concentración de poliestireno entre 0.1 y 20 mg mL<sup>-1</sup>,
  - b. Pirólisis del poliestireno conteniendo nitruro de boro exfoliado en ausencia de oxígeno a una temperatura entre 700 y 1400 °C.
- 15 2.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende, además, una etapa anterior a las etapas a y b consistente en la limpieza de la superficie por métodos físicos, químicos o una combinación de ambos.
- 20 3.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las películas se encuentran depositadas sobre un sustrato seleccionado entre sustrato de cuarzo, vidrio, metálico, cerámico y combinaciones de los mismos, plano o con cualquier geometría.
- 25 4.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 3, caracterizado porque el sustrato es de cuarzo y tiene una superficie superior a 1 ×1 cm<sup>2</sup> y la pirólisis se lleva a cabo a 900 °C.
- 30 5.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 3, caracterizado porque el sustrato es metálico y está seleccionado entre cobre, níquel, titanio, hierro, aluminio, cromo, oro, platino, iridio, plata y combinaciones de los mismos.

6.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 2, caracterizado porque hay una etapa de limpieza con un compuesto seleccionado entre ácido clorhídrico, una corriente de hidrógeno, o mezclas de ambos a una temperatura entre 200 y 500 °C.

5

7.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque alguno o ambos de los dos elementos que componen la heterounión con configuración de superestructura están constituidas por varias capas en alguno o  
10 ambos de los componentes.

8.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las láminas de grafeno y nitruro de boro en contacto se encuentran en una  
15 configuración de superestructura y el grafeno posee defectos en su estructura donde se encuentra, al menos, un heteroátomo seleccionado entre oxígeno, nitrógeno, azufre, boro, fósforo y combinaciones de los mismos.

9.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con  
20 superestructura según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las etapas a y b pueden ir seguidas de una serie de etapas seleccionadas entre recuperación del material del crisol, molienda de las virutas obtenidas, dispersión del material en un medio líquido, o combinaciones de las mismas.

25 10.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 9, caracterizado porque la etapa de dispersión se lleva a cabo por medios mecánicos seleccionados entre agitación, tratamiento por ultrasonidos o combinaciones de los mismos.

30 11.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado porque el medio líquido donde se dispersa la heterounión grafeno-nitruro de boro está seleccionado entre agua a cualquier pH, disolventes orgánicos seleccionados entre diclorometano, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, aminas, nitrilos, cetonas y  
35 mezclas de cualesquiera de ellos en cualquier proporción.

12.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliestireno utilizado para llevar a cabo la exfoliación del nitruro de boro posee un peso molecular promedio entre 2 000 y 1 000 000 dalton y posee, al menos, un sustituyente en los anillos aromáticos.

13.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 12, caracterizado porque dichos sustituyentes están seleccionados entre halógenos, grupos hidroxilo y alcoxilo, grupos amino y aminos mono y disustituídos, amidas, ureas, nitro, sulfónico, grupos alquilo y combinaciones de los mismos.

14.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 1 caracterizado porque además de BN y poliestireno está presente una sal metálica o un complejo organometálico seleccionada entre oro, plata, platino, cobre, níquel, rutenio, paladio y combinaciones de ellos.

15.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 1 caracterizado porque además de BN y poliestireno está presente un precursor de otro material 2D que se forma en la pirólisis como otra fase separada.

16.- Procedimiento de obtención de heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura según la reivindicación 15 caracterizado porque el precursor del disulfuro de molibdeno es la sal bis amonio del tetrasulfuro de molibdeno (VI).

17.- Heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura obtenidas por el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque debido a la existencia de superestructura, la heterounión posee actividad catalítica, electrocatalítica ó fotocatalítica superior a la de los componentes independientes.

18.- Heterouniones grafeno-nitruro de boro con superestructura obtenidas por el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 16, en los que la existencia de

superestructura determina que posean propiedades de impedancia caracterizadas por una movilidad electrónica y facilidad de transferencia electrónica con el electrolito superior a la de sus componentes individuales.

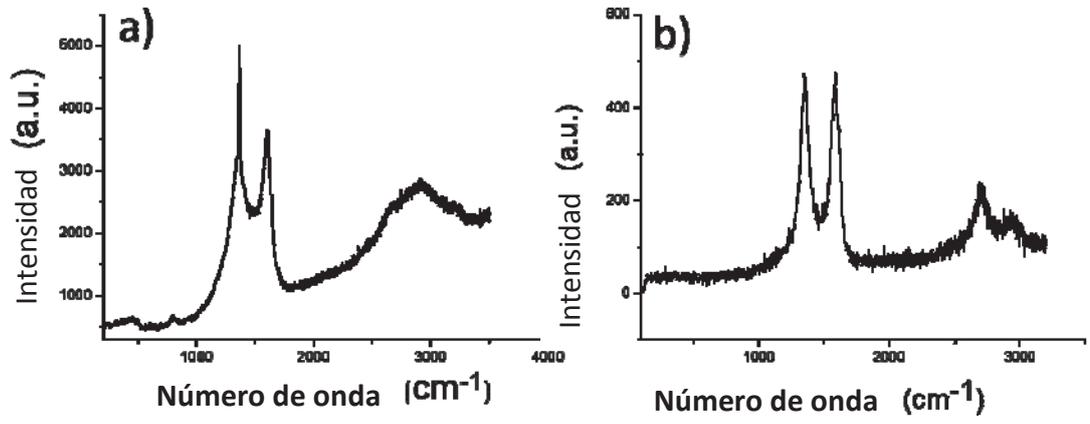


Fig. 1

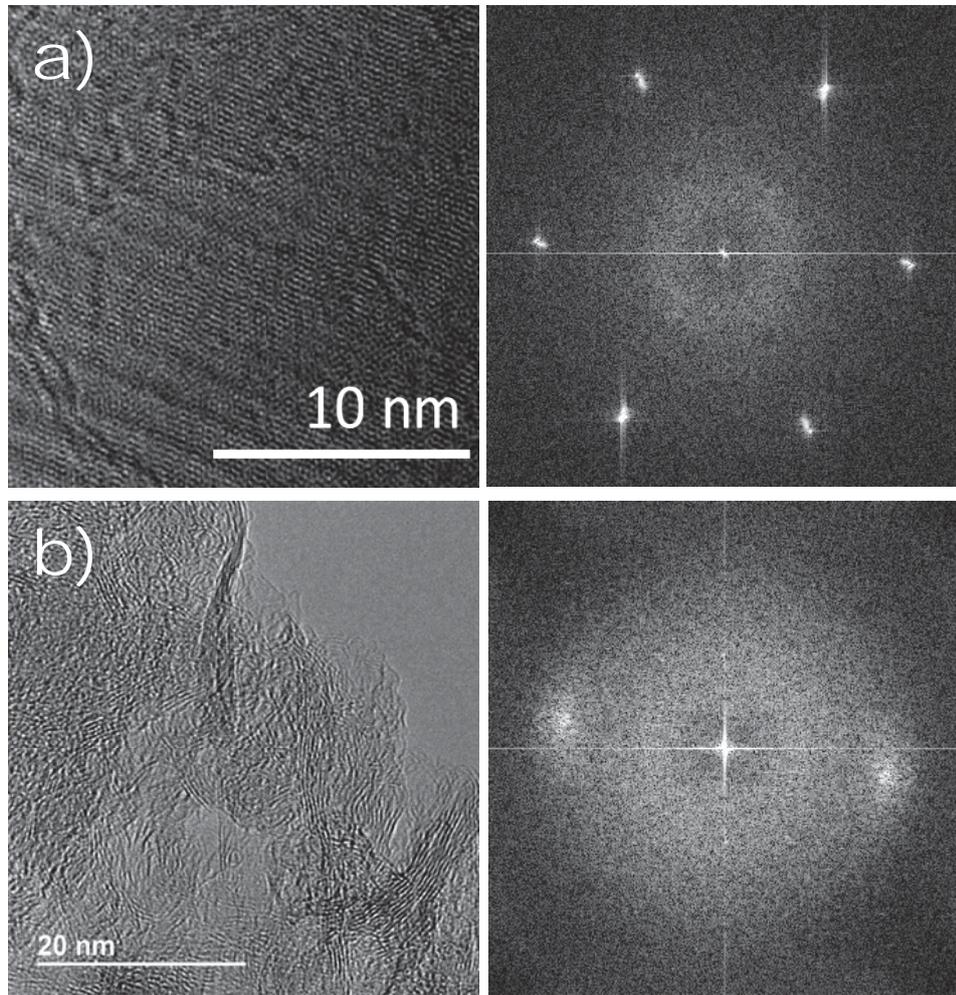
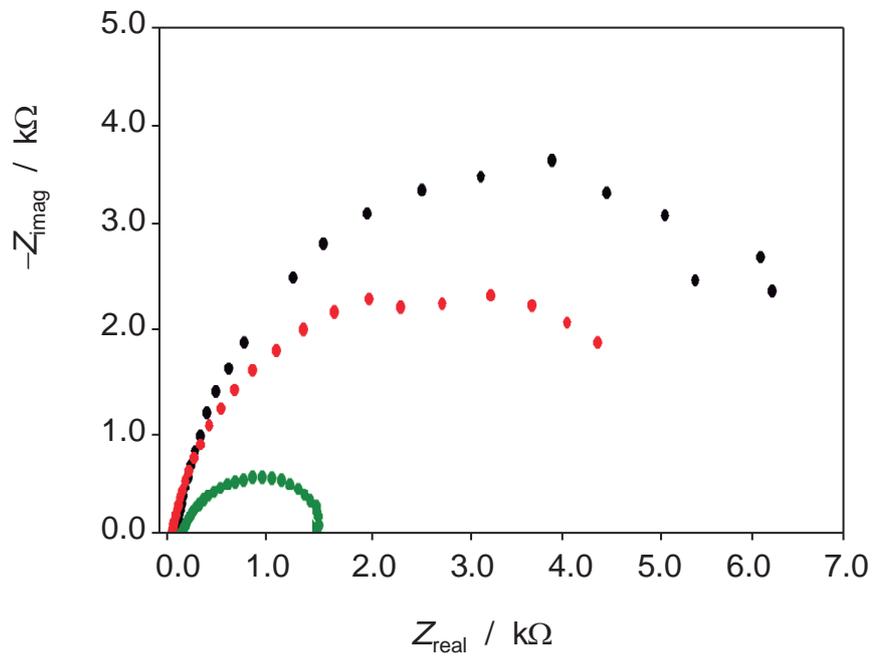


Fig. 2



**Fig. 3**



- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201831174  
 ②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 03.12.2018  
 ③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ESTEVE-ADELL, I., et al., Catalyst-free one step synthesis of large area vertically stacked N-doped graphene-boron nitride heterostructures from biomass source, <i>Nanoscale</i> , 07/03/2018, Vol. 10, páginas 4391 - 4397, ISSN 2040-3364 (print), <DOI: doi:10.1039/c7nr08424b>; páginas 4393 y 4395.	17,18
Y	LI, T., et al., Hexagonal boron nitride nanosheet/carbon nanocomposite as a high performance cathode material towards aqueous asymmetric supercapacitors, <i>Ceramics International</i> , 14/11/2018, Vol. 45, páginas 4283-4289; apartado: "Material preparation".	1-16
Y	RENDÓN-PATIÑO, A., et al., Polystyrene as Graphene Film and 3D Graphene Sponge Precursor, <i>Preprints</i> , 19/11/2018, páginas 1-12 Recuperado de Internet <URL: www.preprints.org>, <DOI: doi:10.20944/preprints201811.0437.v1>; apartado: "Preparation of Graphene films".	1-16
A	ES 2471318 B1 (ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES SA) 24/04/2015, página 5, líneas 10-15.	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<p><b>Fecha de realización del informe</b> 24.04.2019</p>	<p><b>Examinador</b> M. d. García Poza</p>	<p><b>Página</b> 1/2</p>
---	--	------------------------------

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01B32/184** (2017.01)

**C01B21/064** (2006.01)

**B82Y40/00** (2011.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, MEDLINE, NPL, XPAIP, XPESP, XPI3E