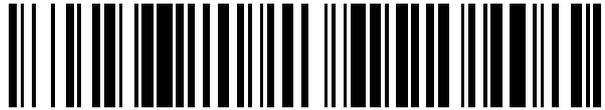


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 780**

51 Int. Cl.:

C01B 32/184 (2007.01)

C01B 32/19 (2007.01)

C25B 1/00 (2006.01)

C25B 9/00 (2006.01)

C25B 11/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2015 PCT/GB2015/050194**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121613**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2015 E 15702556 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3105176**

54 Título: **Método de producción de grafeno mediante erosión electroquímica de electrodos de grafito**

30 Prioridad:

14.02.2014 GB 201402650

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

18.03.2021

73 Titular/es:

**CAMBRIDGE ENTERPRISE LIMITED (100.0%)
The Old Schools, Trinity Lane
Cambridge, Cambridgeshire CB2 1TN, GB**

72 Inventor/es:

**FRAY, DEREK y
KAMALI, ALI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 812 780 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

Método de producción de grafeno mediante erosión electroquímica de electrodos de grafito

- 5 La invención se refiere a métodos de producción de láminas de grafeno, por ejemplo, nanoláminas de grafeno, mediante procesos que implican la exfoliación electroquímica de un electrodo de grafito, preferentemente seguida de calentamiento en un ambiente no oxidante o reductor.

Antecedentes

- 10 La expresión "nanoestructuras de carbono" incluye estructuras tales como fullerenos, nanotubos de carbono (NTC), nanofibras de carbono, nanopartículas de carbono, nanoplacas de carbono y grafeno. El grafeno, en particular, posee muchas propiedades extraordinarias, tales como movilidad elevada de electrones balísticos, conductividad térmica elevada, módulo de Young elevado, resistencia elevada a la fractura y una gran superficie específica.
- 15 Recientemente, los nanomateriales a base de grafeno que, en la bibliografía, se denominan de forma diversa grafeno, nanoescamas de carbono, nanoflores de carbono, nanocuernos de carbono, naoparedes de carbono o nanoplacas de grafeno (NPC), han atraído la atención científica debido a sus dimensiones, estructura y propiedades electrónicas únicas, lo que los convierte en candidatos prometedores para muchas aplicaciones. Estas estructuras se denominarán en el presente documento láminas de grafeno o nanoláminas de grafeno. Las posibles aplicaciones
- 20 para las nanoláminas de grafeno incluyen su uso en emisores de campo de electrones, condensadores electroquímicos, material de electrodo para desionización capacitiva, materiales de ánodo para baterías de ion-litio, soportes de catalizadores, biosensores, electrodos para células de combustible, aplicaciones fotocatalíticas, películas conductoras transparentes y nanocontactores. Otras posibles aplicaciones pueden incluir o implicar la prevención de la corrosión, tintas conductoras, lubricantes, células solares más eficientes, nuevos antibióticos y carga en nuevos materiales compuestos de ultra alto rendimiento a base de polímero, cerámica y metal. Además de
- 25 esto, los nanomateriales compuestos de grafeno/semiconductores son una nueva clase prometedora de catalizadores para la fotodegradación de colorantes contaminantes. El grafeno también proporciona nuevas oportunidades para el avance en tecnologías de desalinización de agua y desafía los adsorbentes existentes empleados actualmente para la retirada de contaminantes de concentración baja de soluciones acuosas. Asimismo,
- 30 pueden usarse nanoláminas de grafeno como moldes para la fabricación de otros materiales nanoestructurados.

- Las láminas de grafeno se produjeron por primera vez en pequeñas cantidades mediante un enfoque "de arriba a abajo" de escisión micromecánica de grafito pirolítico altamente orientado (GPAO). Más tarde, se produjeron
- 35 cantidades relativamente más grandes de láminas de grafeno modificado químicamente mediante una serie de enfoques, todos los cuales hicieron uso de GPAO como material de partida e implicaron preparaciones de gran intensidad de mano de obra. Más recientemente, se ha centrado la atención en la preparación de láminas de grafeno usando métodos similares a los empleados en la producción de nanotubos de carbono. Por ejemplo, se han sintetizado láminas de grafeno mediante técnicas de deposición química de vapor (DQV) sobre un sustrato en forma de láminas de carbono alineadas verticalmente que tenían un espesor promedio de varios nanómetros. También se
- 40 han sintetizado láminas de grafeno mediante DQV potenciada con plasma (DQVPP), DQV de alambre caliente, DQV potenciada con plasma de cd (DQVPPcd), DQVPP de radiofrecuencia (rf), DQVPP acoplado inductivamente, DQVPP-rf acoplado inductivamente, DQVPP de descarga luminiscente, DQV de descarga de microondas, DQVPP excitado por haz de electrones y también mediante métodos basados en pirólisis.

- 45 Los métodos de síntesis basados en DQV para láminas de grafeno adolecen de tasas de producción bajas, que pueden ser tan bajas como de 32 nm min^{-1} . Si se usa una superficie de 1 m^2 para el proceso de DQV, la tasa de producción de grafeno normalmente es inferior a 1 g por día . Además, estos métodos requieren equipos complejos. Como alternativa a los procesos de DQV, la exfoliación de grafito en nanomateriales de carbono mediante líquidos iónicos a temperatura ambiente ha sido objeto de varios estudios. Se ha demostrado que la electrolisis de líquidos
- 50 iónicos a temperatura ambiente con electrodos de grafito puede provocar cierta erosión o exfoliación del material del electrodo de grafito en nanoestructuras de carbono, incluyendo láminas de grafeno. Sin embargo, la tasa de síntesis de grafeno en líquidos iónicos a temperatura ambiente es baja. Además, los líquidos iónicos a temperatura ambiente son en su mayoría tóxicos, no biodegradables y demasiado caros.

- 55 El documento WO2013/132261 A1 se refiere a un método para la producción de estructuras de nanoplaquetas de grafeno y grafito que tienen un espesor de menos de 100 nm en una célula electroquímica. La célula comprende: (a) un electrodo negativo que es de grafito; (b) un electrodo positivo que puede ser de grafito u otro material; y (c) un electrolito que es iones en un disolvente donde los cationes son iones orgánicos y iones metálicos. El método comprende hacer pasar una corriente a través de la célula.

- 60 *One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids* - Jiong Lu *et al.* - *ACS Nano* Vol. 3, N.º 8, 2367-2375, 2009 - se refiere a un medio para generar grafeno a partir de un electrodo de grafito usando exfoliación electroquímica asistida por líquido iónico.

- 65 *One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite* - Na Liu *et al.* - *AFM Journal* Vol. 18, N.º 10, 1518-1525, 2008 - se refiere a un enfoque electroquímico

de una sola etapa para la preparación de láminas de grafito funcionalizadas con líquido iónico con la ayuda de un líquido iónico y agua.

5 *Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices* - Di Wei et al. - *The Royal Society of Chemistry - Chem. Comm.* Vol. 48, 1239-1241, 2012 - se refiere a la producción de grafenos funcionalizados mediante exfoliación electroquímica de grafito en mezclas de líquidos iónicos a temperatura ambiente y agua desionizada que contiene sales de litio.

10 *Correlation between microstructure and thermokinetic characteristics of electrolytic carbon nanomaterials* - Ali Reza Kamali et al. - *Corrosion Science* Vol. 64, 90-97, 2012 - se refiere al comportamiento de oxidación no isotérmica de material de carbono de sal fundida producido electrolíticamente en aire.

15 *The preparation of nano-structured carbon materials by electrolysis of molten lithium chloride at graphite electrodes* - C. Schwandt et al. - *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vol. 647, N.º 2, 150-158, 2010 - se refiere a un método electrolítico de sal fundida para la preparación de materiales de carbono nanoestructurados. Este artículo analiza la electrolisis de cloruro de litio fundido en presencia de un electrodo de grafito para generar un producto carbonoso que contiene componentes nanoestructurados.

20 *On the oxidation of electrolytic carbon nanomaterials* - Ali Reza Kamali et al. - *Corrosion Science* Vol. 54, N.º 1, 307-313, 2012 - se refiere a material de carbono electrolítico que consiste principalmente en redes interconectadas de nanotubos y nanopartículas de carbono.

25 *Effect of the graphite electrode material on the characteristics of molten salt electrolytically produced carbon nanomaterials* - Ali Reza Kamali et al. - *Materials Characterization*, Vol. 62, N.º 10, 987-994, 2011 - se refiere a la erosión electroquímica de un cátodo de grafito durante la electrolisis de sal cloruro de litio fundida para la preparación de materiales de carbono nanoestructurados. Este artículo analiza la dependencia de las estructuras y morfologías de los nanomateriales de carbono con los cátodos de grafito empleados.

30 *Highly efficient electrolytic exfoliation of graphite into graphene sheets based on Li ions intercalation- expansion-microexplosion mechanism* - Hui Huang et al. - *Journal of Materials Chemistry* Vol. 22, N.º 21, 10452-10456, 2012 - se refiere a un método de electrolisis de sal fundida para preparar láminas de grafito. Este artículo propone un mecanismo de exfoliación del electrodo de grafito en láminas de grafito a través de un proceso de intercalación-expansión-micro-explosión de litio.

35 *Thermokinetic characteristics of lithium chloride* - Ali Reza Kamali et al. - *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Vol. 104, N.º 2, 619-626, 2011 - se refiere a la caracterización del compuesto iónico de cloruro de litio.

40 En la actualidad, no existe ningún proceso de producción de láminas de grafito que sea capaz de suministrar grandes cantidades de láminas de grafito o materiales a base de grafito. Por tanto, el desarrollo de aplicaciones y materiales que usen grafito es difícil.

Sumario de la invención

45 La invención proporciona métodos de producción de láminas de grafito y un polvo carbonoso que comprende láminas de grafito como se define en las reivindicaciones independientes adjuntas a las que ahora debe hacerse referencia. Las características preferidas y/o ventajosas de la invención se establecen en las sub-reivindicaciones dependientes.

50 Por tanto, en un primer aspecto, un método de producción de láminas de grafito puede comprender las etapas de, (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito en una sal fundida, comprendiendo la sal fundida iones de hidrógeno, comprendiendo la sal fundida una sal haluro de litio, sodio o potasio, (b) recuperar el polvo carbonoso resultante de la sal fundida y (c) tratar térmicamente el polvo carbonoso calentando el polvo carbonoso en una atmósfera no oxidante o reductora para producir un polvo tratado térmicamente que comprende láminas de grafito.

55 Las expresiones láminas de grafito o grafito se refieren a un alótropo cristalino bidimensional de carbono. Puede considerarse que el grafito es una lámina de grafito de una capa atómica de espesor. Como se usa en el presente documento, las expresiones láminas de grafito o grafito también incluyen láminas que tienen un espesor de hasta diez capas atómicas. Dependiendo de las dimensiones laterales de la lámina, el grafito puede denominarse una lámina de grafito o una nanolámina de grafito. Las nanoláminas de grafito normalmente tienen dimensiones laterales, es decir, dimensiones en las direcciones x e y, de entre 50 nanómetros y 500 nanómetros. Las láminas de grafito pueden tener dimensiones laterales superiores a 500 nanómetros.

65 La sal fundida contiene hidrógeno como iones de hidrógeno libres o como una especie disuelta que después puede ionizarse para formar iones de hidrógeno. Por ejemplo, la sal fundida puede comprender agua disuelta, hidróxido de litio y/o cloruro de hidrógeno y estas especies disueltas pueden ser una fuente de iones de hidrógeno. El hidrógeno

puede estar presente en concentraciones bajas. Por ejemplo, la sal fundida puede contener tan solo aproximadamente 400 ppm de iones de hidrógeno.

5 Como se usa en el presente documento, el término polvo carbonoso se refiere a un polvo que comprende nanoestructuras de carbono producidas mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito. Dichas nanoestructuras de carbono normalmente tienen dimensiones máximas de menos de 1000 nanómetros, por ejemplo, menos de 500 nanómetros.

10 Una sal fundida particularmente preferida comprende cloruro de litio, ya una sal de este tipo es capaz de disolver agua. El cloruro de litio tiene un punto de fusión de aproximadamente 605 °C. También pueden ser particularmente ventajosas otras sales haluro de litio. Una sal fundida adecuada puede comprender otra especie de catión, sin embargo, tal como sodio o potasio. Por ejemplo, una mezcla de cloruro de litio-cloruro de potasio de composición eutéctica puede ser una sal fundida adecuada. Un eutéctico de este tipo tiene un punto de fusión bajo de aproximadamente 350 °C, lo que puede permitir ventajosamente la erosión electroquímica de un electrodo de grafito a temperaturas relativamente bajas. La sal fundida comprende iones de hidrógeno. Por ejemplo, puede haber presente hidrógeno en la sal fundida en forma de agua, cloruro de hidrógeno o iones de hidrógeno. La especie que contiene hidrógeno, tal como el agua o el cloruro de hidrógeno, pueden ionizarse en la sal fundida para generar iones de hidrógeno dentro de la sal.

20 La erosión electroquímica de un electrodo de grafito implica el posicionamiento de un electrodo de grafito, junto con un segundo electrodo en una sal fundida. El segundo electrodo también puede ser un electrodo de grafito. Se aplica un potencial eléctrico entre los electrodos y fluye una corriente. La corriente puede ser corriente continua o corriente alterna. Cuando el electrodo de grafito es catódico con respecto al otro electrodo, los iones positivos del líquido iónico migran al electrodo de grafito donde descargan los iones. Si la corriente es corriente continua, el electrodo de grafito será un cátodo y el segundo electrodo será un ánodo. En el caso de una corriente alterna, los electrodos de grafito alternarían entre ser cátodos y ánodos.

30 Se cree que durante la electrolisis, los cationes de la sal fundida, tales como los iones de litio y los iones de hidrógeno, se descargan y los átomos o moléculas formados de este modo se intercalan entre capas del material de grafito que forma el electrodo de grafito. Los átomos o moléculas intercalados pueden combinarse para formar compuestos, por ejemplo, hidruro de litio. Se cree que esta intercalación de especies derivadas de la sal fundida provoca la erosión o exfoliación de partículas carbonosas del electrodo de grafito. Estas partículas pueden estar en forma de láminas, discos, escamas o tubos de grafito. El material exfoliado puede tener un espesor de una sola capa de grafito o, más frecuentemente, puede estar en forma de una pila con un espesor de múltiples capas de grafito.

35 Puede preferirse que la temperatura de la sal fundida durante la erosión electroquímica del electrodo sea relativamente alta, con el fin de aumentar las tasas de producción del polvo carbonoso. Por ejemplo, puede ser ventajoso que la temperatura sea superior a 800 °C, por ejemplo, de aproximadamente 1000 °C +/- 100 °C, durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito. Puede preferirse particularmente que la etapa de erosión electroquímica del electrodo de grafito tenga lugar en una sal fundida a base de cloruro de litio que contenga iones de hidrógeno, y a una temperatura superior a 800 °C. El polvo carbonoso producido mediante la erosión electroquímica de un electrodo de grafito a temperaturas tan elevadas puede contener ventajosamente una mayor proporción de láminas, placas, escamas y nanovolutas de carbono en los que las paredes de las nanovolutas se desenrollan parcialmente en nanoláminas de grafeno, y una proporción menor de tubos de carbono, que un polvo producido mediante erosión electroquímica a temperaturas más bajas.

40 Puede preferirse que la densidad de corriente en el electrodo de grafito sea de 0,5 amperios por centímetro cuadrado (A/cm^2) o más durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito. La tasa de producción puede aumentarse ventajosamente realizando la erosión electroquímica usando una densidad de corriente de 2 A/cm^2 más o menos 0,5 A/cm^2 . Si se usan varillas de acero inoxidable de 0,6 cm de diámetro y 70 cm de longitud para conectar los electrodos a los conductores de potencial, se requiere un voltaje promedio de 6,7 V para mantener una corriente constante de 35 A entre los electrodos, correspondiente a una densidad de corriente de cátodo de aproximadamente 1,1 A/cm^2 . En esta condición, la diferencia de potencial promedio entre el cátodo de grafito y un electrodo de referencia de Mo sumergido en la sal fundida es de aproximadamente -3,0 V.

55 El electrodo de grafito puede estar formado por cualquier material de grafito adecuado. Los materiales de grafito que tienen tamaños de grano más grandes (por ejemplo, tamaños de grano de más de 10 micrómetros) y tamaños de cristalito más grandes (por ejemplo, tamaños de cristalito de más de 30 nanómetros) pueden formar ventajosamente un polvo carbonoso que tenga partículas con tamaños planares más grandes. Dicho polvo carbonoso puede formar láminas de grafeno de dimensiones laterales grandes (por ejemplo, dimensiones laterales superiores a 500 nm) después del tratamiento térmico en una atmósfera no oxidante.

65 Aunque pueden usarse calidades de especialista de grafito, un electrodo preferido puede formarse a partir de un grafito de calidad industrial. Los electrodos de grafito de calidad industrial están fácilmente disponibles a gran escala con costes razonablemente bajos. Dichos electrodos se usan principalmente como los electrodos del arco eléctrico y los hornos metalúrgicos en la industria del acero y, por tanto, están fácilmente disponibles en diferentes tamaños de

hasta aproximadamente 3 m de largo y 0,7 m de diámetro. Los electrodos de grafito de calidad industrial se fabrican mezclando coque de petróleo con aglutinante de alquitrán de hulla, seguido de extrusión y secado en horno para carbonizar el aglutinante. Los electrodos finalmente se grafitizan calentando a temperaturas elevadas, momento en el que los átomos de carbono se disponen en grafito. Debido a las materias primas utilizadas y a los problemas económicos, los electrodos de grafito de calidad industrial pueden considerarse como una materia prima ideal para tecnologías de producción de grafito baratas y ecológicas en el futuro. La sal fundida puede ponerse en contacto con un gas húmedo durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito. El agua del gas húmedo puede entonces reaccionar con la sal fundida, para introducir iones de hidrógeno en la sal fundida. Por ejemplo, la erosión electroquímica del electrodo de grafito puede realizarse en una célula de electrolisis en una atmósfera de gas húmedo, por ejemplo, un gas inerte húmedo tal como argón húmedo o nitrógeno húmedo. La sal fundida puede rociarse con un gas húmedo tal como argón húmedo o nitrógeno húmedo.

El contacto entre el gas húmedo y la sal fundida puede ser continuo en toda la duración del proceso de erosión electroquímica. El contacto entre el gas húmedo y la sal fundida puede ser intermitente durante el proceso de erosión electroquímica, por ejemplo, un flujo de gas húmedo en la atmósfera por encima de la sal fundida puede activarse e interrumpirse a intervalos. El contacto entre el gas húmedo y la sal fundida puede producirse durante un período predeterminado antes de la erosión electroquímica del electrodo de grafito con el fin de transferir especies de hidrógeno a la sal fundida.

Un método preferido de producción de un gas húmedo es hacer fluir una corriente de gas sobre, o a través de, una fuente de agua antes de poner el gas húmedo en contacto con la sal fundida. El experto en la materia conocerá métodos adecuados de generación de gases húmedos.

En casos preferidos, un método de producción de láminas de grafito comprende las etapas de, (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito en una sal fundida, estando la sal fundida en contacto con un gas húmedo antes y/o durante la erosión electroquímica del electrodo, (b) recuperar el polvo carbonoso resultante de la sal fundida y (c) tratar térmicamente el polvo carbonoso recuperado calentando en una atmósfera no oxidante o reductora para producir un polvo tratado térmicamente que comprende láminas de grafito. El gas húmedo es preferentemente un gas inerte húmedo tal como argón húmedo o nitrógeno húmedo. El gas húmedo reacciona con la sal fundida para introducir iones de hidrógeno en la sal fundida. El gas húmedo se pone preferentemente en contacto con la sal fundida haciendo fluir una corriente del gas húmedo sobre la superficie de la sal fundida antes o durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito, o rociando la sal fundida con el gas húmedo antes o durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito. El agua del gas húmedo puede disolverse en la sal fundida y después ionizarse para crear iones de hidrógeno. El agua del gas húmedo puede reaccionar con un componente de la sal fundida para formar una especie que contenga hidrógeno, por ejemplo, HCl, que después se ioniza para formar iones de hidrógeno.

La sal fundida puede estar en contacto con un gas seco durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito. Es decir, la atmósfera por encima de la sal fundida puede no ser un gas húmedo, sino puede ser un gas seco que comprenda una mezcla de un gas inerte, tal como argón o nitrógeno, e hidrógeno. Preferentemente, puede haber presente hidrógeno en una concentración de entre el 1 y el 10 por ciento en moles, por ejemplo, aproximadamente el 3 o el 4 o el 5 por ciento en moles. El hidrógeno puede reaccionar con la sal para introducir iones de hidrógeno en la sal fundida.

En métodos preferidos, el electrodo de grafito se hace funcionar de manera que se vuelva catódico en su polaridad durante la erosión electroquímica. El electrodo de grafito puede convertirse, por ejemplo, en catódico en su polaridad con respecto a un contraelectrodo o ánodo. El contraelectrodo también se dispone en contacto con la sal fundida y también puede ser un electrodo de grafito. La oxidación anódica del grafito (tal como puede producirse si el electrodo de grafito se vuelve anódico durante la exfoliación) puede conducir a la formación de una cantidad significativa de grupos que contienen oxígeno debido a la sobreoxidación del grafito. La exfoliación de electrodos de grafito en condiciones catódicas puede proporcionar la ventaja de la ausencia de condiciones oxidantes evitando de este modo la generación de defectos de oxidación en el producto de grafito.

Puede disponerse más de un electrodo de grafito en contacto con la sal fundida y cada uno de los más de un electrodo de grafito puede exfoliarse. El uso de dos o más electrodos puede permitir ventajosamente la producción de grafito a gran escala mediante el uso de varios electrodos de tamaño relativamente pequeño. Esto puede ser beneficioso ya que varios electrodos más pequeños pueden no requerir corrientes eléctricas altas para producir grafito, con las consiguientes ventajas técnicas y de seguridad. Puede ser beneficioso, por ejemplo, realizar el proceso de exfoliación usando una densidad de corriente de electrodo de, digamos, 2 A/cm^2 . Para conseguir una tasa de exfoliación más alta, puede ser posible usar un electrodo de grafito más grande. Sin embargo, para mantener la densidad de corriente dentro de los niveles deseados sería necesario aumentar la corriente total que se aplica. La exfoliación de múltiples electrodos más pequeños puede permitir tasas de producción más altas sin la necesidad de usar corrientes eléctricas más altas.

Como ejemplo, el método puede comprender la etapa de (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de dos o más electrodos de grafito en una sal fundida que comprende iones de hidrógeno, cada uno

de los dos o más electrodos de grafito sirve como cátodo en conexión con un contraelectrodo durante períodos de tiempo con el fin de efectuar la erosión electroquímica. Preferentemente, el método se realiza de manera que cada electrodo de grafito se aplique de forma alterna como cátodo en conexión con un contraelectrodo. Por ejemplo, si el método implica dos electrodos de grafito, un primer electrodo de grafito y un segundo electrodo de grafito, el primer electrodo puede emplearse como cátodo en conexión con un contraelectrodo (un ánodo) durante un período de tiempo. El segundo electrodo puede emplearse entonces como cátodo en conexión con el contraelectrodo durante un período de tiempo. Después, pueden repetirse las etapas de manera que el primer electrodo se convierta de nuevo en un cátodo en conexión con el contraelectrodo. La alternancia del primer y el segundo electrodo puede continuar durante el tiempo que sea necesario para conseguir la exfoliación.

El polvo carbonoso puede recuperarse de una sal fundida mediante un proceso que implica las etapas de enfriar y solidificar la sal fundida que contiene el polvo carbonoso formado mediante erosión del electrodo de grafito y lavar la sal solidificada del polvo carbonoso, por ejemplo, lavar usando cantidades abundantes de agua. El método puede comprender adicionalmente la etapa de filtración al vacío del material carbonoso lavado.

El polvo carbonoso recuperado de la sal fundida puede comprender residuos de hidruro de metal. Por ejemplo, si el polvo carbonoso se forma mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito en una sal fundida que contiene cloruro de litio, la sal fundida que contiene iones de litio e hidrógeno, el polvo carbonoso recuperado puede contener hidruro de litio. El residuo de carbonato de metal, por ejemplo, el residuo de carbonato de litio, también puede formarse mediante reacciones secundarias. Preferentemente, pueden retirarse cualesquier residuos de hidruro de metal o carbonato de metal del polvo carbonoso mediante la etapa de tratamiento térmico.

En realizaciones preferidas, la etapa de tratar térmicamente el polvo carbonoso comprende calentar el polvo carbonoso a una temperatura de más de 1000 °C en una atmósfera reductora. Por ejemplo, el polvo carbonoso puede tratarse térmicamente calentando a una temperatura de más de 1100 °C o 1200 °C en una atmósfera reductora. También puede usarse un microondas.

Preferentemente, el polvo carbonoso se trata térmicamente calentando a la temperatura de aproximadamente 1250 °C, más o menos 50 °C, en una atmósfera reductora.

La atmósfera reductora puede ser una atmósfera que comprende un gas reductor, por ejemplo, una atmósfera que comprende una mezcla de nitrógeno e hidrógeno.

En realizaciones alternativas, el polvo carbonoso puede tratarse térmicamente calentando en un entorno de baja presión. Por ejemplo, el polvo carbonoso puede tratarse térmicamente calentando cuando está al vacío. Como alternativa, el polvo carbonoso puede tratarse térmicamente calentando en una atmósfera de presión inferior a la atmosférica que comprende un gas reductor, por ejemplo, una mezcla de nitrógeno e hidrógeno.

Preferentemente, las láminas de grafito son nanoláminas de grafito que tienen dimensiones laterales de más de 200 nanómetros. Por ejemplo, las láminas de grafito pueden ser nanoláminas de grafito con dimensiones laterales de entre 200 nanómetros y 1000 nanómetros.

En un caso divulgado, hay un polvo carbonoso que comprende más del 70 % en peso de láminas de grafito en el que las láminas de grafito tienen dimensiones laterales superiores a 200 nanómetros. Preferentemente, el polvo carbonoso comprende más del 80 % en peso de láminas de grafito, por ejemplo, más del 85 % en peso de láminas de grafito o más del 90 % en peso de láminas de grafito o más del 95 % en peso de láminas de grafito. Ventajosamente, la tasa de producción de láminas de grafito usando un método que se define en el presente documento puede ser órdenes de magnitud superior a los métodos actuales de producción de grafito. Por ejemplo, cuando se realiza el método usando temperaturas de erosión y densidades de corriente adecuadas, y un electrodo de grafito que tiene una superficie de 1 m² en contacto con el líquido iónico, pueden producirse láminas de grafito a una tasa superior a 1,5 kg por hora. Por tanto, pueden producirse láminas de grafito usando la invención que se describe en el presente documento a tasas superiores a 20 kg de láminas de grafito, por metro cuadrado de electrodo de grafito en contacto con el líquido iónico, por día (>20 kg/m²Día). Ventajosamente, pueden producirse láminas de grafito a tasas superiores a 25 kg/m²Día, o superiores a 30 kg/m²Día, o superiores a 40 kg/m²Día.

Ventajosamente, el proceso puede realizarse de manera que se produzcan láminas de grafito a una tasa superior a 100 kg/m²Día o superior a 200 kg/m²Día.

En un aspecto adicional, un método de producción de láminas de grafito puede comprender las etapas de, (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito en un líquido iónico, comprendiendo el líquido iónico iones de hidrógeno, (b) recuperar el polvo carbonoso resultante del líquido iónico y (c) tratar térmicamente el polvo carbonoso calentando el polvo carbonoso en una atmósfera no oxidante o reductora para producir un polvo tratado térmicamente que comprende láminas de grafito. El líquido iónico puede ser una sal fundida o puede ser un líquido iónico orgánico o acuoso. Las características preferidas o ventajosas del método pueden ser las expuestas anteriormente con respecto al primer aspecto.

En un aspecto adicional, un método de producción de láminas de grafeno puede comprender las etapas de, (a) formar un polvo carbonoso mediante intercalación electroquímica de una especie metálica y una especie de hidrógeno en un electrodo de grafito dispuesto en contacto con un electrolito, comprendiendo el electrolito la especie de ion metálico y la especie de ion de hidrógeno, (b) recuperar el polvo carbonoso resultante del electrolítico y (c) tratar térmicamente el polvo carbonoso calentando el polvo carbonoso en una atmósfera no oxidante o reductora para producir un polvo tratado térmicamente que comprende láminas de grafeno. El electrolito puede ser una sal fundida o puede ser un líquido iónico orgánico o acuoso. La especie de ion metálico es preferentemente litio, pero puede ser otro ion metálico tal como iones de sodio o potasio. El electrolito es preferentemente una sal fundida a base de cloruro de litio que comprende iones de hidrógeno. Las características preferidas o ventajosas del método pueden ser las expuestas anteriormente con respecto al primer aspecto.

En un aspecto adicional, un método de producción de láminas de grafeno puede comprender las etapas de, (a) formar un polvo carbonoso mediante intercalación electroquímica de hidrógeno en un electrodo de grafito dispuesto en contacto con un electrolito, comprendiendo el electrolito iones de hidrógeno, (b) recuperar el polvo carbonoso resultante del electrolítico y (c) tratar térmicamente el polvo carbonoso calentando el polvo carbonoso en una atmósfera no oxidante o reductora para producir un polvo tratado térmicamente que comprende láminas de grafeno. El electrolito puede ser una sal fundida o puede ser un líquido iónico orgánico o acuoso. El electrolito es preferentemente una sal fundida, por ejemplo, una sal fundida a base de cloruro de litio, que comprende iones de hidrógeno. Las características preferidas o ventajosas del método pueden ser las expuestas anteriormente con respecto al primer aspecto. En algunas circunstancias, las láminas de grafeno producidas mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito pueden tener una pureza lo suficientemente alta como para omitir la etapa de tratamiento térmico. Por tanto, en un aspecto adicional, un método de producción de láminas de grafeno puede comprender las etapas de, (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito en una sal fundida, comprendiendo la sal fundida iones de hidrógeno, y (b) recuperar el polvo carbonoso resultante que comprende láminas de grafeno de la sal fundida. Puede preferirse particularmente que el electrodo de grafito se use como electrodo negativo (cátodo) durante la erosión electroquímica. Puede preferirse particularmente que la erosión electroquímica se produzca en una atmósfera que consista en una mezcla de gas inerte e hidrógeno, en particular preferentemente una mezcla de gas inerte seco e hidrógeno. Puede preferirse que la sal fundida sea cloruro de litio o a base de cloruro de litio. Las características preferidas o ventajosas del método pueden ser las expuestas anteriormente con respecto al primer aspecto.

En un aspecto adicional, un método de producción de láminas de grafeno puede comprender las etapas de, (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito en una sal fundida, en el que la erosión electroquímica del electrodo de grafito se realiza en una atmósfera que comprende un gas inerte e hidrógeno, comprendiendo la sal fundida una sal haluro de litio, sodio o potasio, y (b) recuperar el polvo carbonoso resultante, que comprende láminas de grafeno, de la sal fundida. Preferentemente, la atmósfera no contiene agua. El uso de una atmósfera que comprende hidrógeno en contacto con la sal fundida puede mejorar la producción de láminas de grafeno, de manera que no se necesite una etapa de tratamiento térmico para producir un rendimiento alto de grafeno. El grafeno producido usando una atmósfera húmeda de acuerdo con las realizaciones divulgadas anteriormente puede contener impurezas, tales como carbonato de litio. El uso de una atmósfera gaseosa seca que comprende hidrógeno puede permitir la formación de grafeno de alta pureza. El método puede comprender la etapa adicional de (c) tratar térmicamente el polvo carbonoso calentando el polvo carbonoso en una atmósfera no oxidante para producir un polvo tratado térmicamente que comprende láminas de grafeno. Preferentemente, la atmósfera comprende un gas inerte seleccionado entre la lista que consiste en argón y nitrógeno, e hidrógeno. Preferentemente, la atmósfera comprende entre el 2 y el 10 por ciento en moles de hidrógeno, por ejemplo, aproximadamente el 4 por ciento en moles de hidrógeno. Las características preferidas o ventajosas del método pueden ser las expuestas anteriormente con respecto al primer aspecto.

En un aspecto adicional, un método de producción de láminas de grafeno puede comprender las etapas de, (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de dos o más electrodos de grafito en una sal fundida que comprende iones de hidrógeno, en el que la erosión electroquímica de los electrodos de grafito se realiza en una atmósfera que comprende un gas inerte e hidrógeno, y (b) recuperar el polvo carbonoso resultante, que comprende láminas de grafeno, de la sal fundida. Preferentemente, el método se realiza de manera que cada electrodo de grafito se use de forma alterna como electrodo negativo en conexión con un contraelectrodo positivo. Por ejemplo, si el método implica dos electrodos de grafito, un primer electrodo de grafito y un segundo electrodo de grafito, el primer electrodo puede usarse como electrodo negativo (un cátodo) en conexión con un contraelectrodo positivo (un ánodo) durante un período de tiempo. El segundo electrodo puede usarse entonces como cátodo en conexión con el contraelectrodo durante un período de tiempo. Después, pueden repetirse las etapas de manera que el primer electrodo se use como cátodo en conexión con el contraelectrodo. La alternancia del primer y el segundo electrodo puede continuar durante el tiempo que sea necesario para conseguir la exfoliación. Las características preferidas o ventajosas del método pueden ser las expuestas anteriormente con respecto al primer aspecto.

Realizaciones específicas de la invención

Se describirán ahora realizaciones específicas de la invención de acuerdo con uno o más aspectos divulgados anteriormente con referencia a las figuras, en las que;

la Figura 1a es una ilustración esquemática de un aparato para la erosión electroquímica de un electrodo de grafito para producir un polvo carbonoso;

5 la Figura 1b es un primer plano de una parte del aparato de la Figura 1 que ilustra cómo se produce gas húmedo;

las Figuras 2a y 2b son micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) del polvo carbonoso formado mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito, que muestran una estructura de escamas de carbono y placas de carbono predominantemente, la Figura 2a tiene un aumento bajo y muestra grupos de láminas de grafeno, la Figura 2b tiene un aumento mucho mayor y muestra que los grupos están constituidos por segmentos de láminas de grafeno;

las Figuras 3a, 3b y 3c son micrografías de microscopía electrónica de transmisión (MET) que muestran láminas de grafeno producidas como resultado de tratar térmicamente un polvo carbonoso formado mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito; la Figura 3c muestra un patrón de difracción de electrones de una sola lámina de grafeno;

la Figura 4 ilustra patrones de difracción de rayos X producidos por (a) el electrodo de grafito, (b) polvo carbonoso producido como resultado de la erosión electroquímica del electrodo de grafito y (c) láminas de grafeno producidas mediante tratamiento térmico del polvo carbonoso;

la Figura 5 ilustra espectros de Raman en el intervalo de 1100-2000 cm^{-1} producidos por (a) el electrodo de grafito y (b) láminas de grafeno producidas mediante tratamiento térmico del polvo carbonoso producido como resultado de la erosión electroquímica del electrodo de grafito;

la Figura 6 ilustra espectros de Raman en el intervalo de 2500-2900 cm^{-1} producidos por (a) el electrodo de grafito y (b) láminas de grafeno producidas mediante tratamiento térmico del polvo carbonoso producido como resultado de la erosión electroquímica del electrodo de grafito,

30 la Figura 7 es una ilustración esquemática de un aparato para la erosión electroquímica de electrodos de grafito para producir un polvo carbonoso,

la Figura 8 muestra imágenes de MEB de las nanoláminas de grafeno producidas mediante la exfoliación catódica de los electrodos de grafito en LiCl fundido en atmósfera de Ar-H₂, y

35 la Figura 9 muestra micrografías típicas de MET de campo claro de nanoláminas de grafeno producidas en un proceso de sal fundida bajo un flujo de Ar-H₂.

40 Un método de formación de láminas de grafeno de acuerdo con uno o más aspectos divulgados anteriormente comprende dos etapas principales. En la primera de estas etapas se forma un polvo carbonoso mediante la erosión electroquímica de un cátodo de grafito. En la segunda de estas etapas, el polvo carbonoso se calienta en una atmósfera no oxidante.

45 En la Figura 1a se muestra una representación esquemática de un aparato utilizado para el proceso de erosión electroquímica. El aparato 10 comprende un reactor 20 Inconel tubular vertical, que se coloca dentro de un horno de resistencia 30. El extremo superior del reactor 20 está cerrado con una tapa 21 de acero inoxidable sellada con una junta tórica 22 y guarniciones de compresión 23. La tapa 21 está equipada con vías de paso para conductores de electrodo y un termopar 40 así como con tuberías de acero para una entrada de gas 51 y una salida de gas 52.

50 Un ánodo 60 se forma a partir de un crisol de grafito que tiene un diámetro interno de 60 mm y una altura de 150 mm. Un cátodo 70 se forma a partir de una varilla de grafito que tiene un diámetro de 15 mm, una longitud de 100 mm y un peso de 32 g. El ánodo 60 y el cátodo 70 se conectan eléctricamente a una fuente de alimentación 80 de CC mediante conductores de electrodo 61, 71. Un sistema de refrigeración 90 por agua evita que una parte superior del reactor 20 se sobrecaliente.

55 Un disco de aislamiento cerámico 100 dentro del crisol de grafito separa el ánodo 60 del cátodo 70. El crisol de grafito contiene un electrolito 110 de cloruro de litio (LiCl) fundido en contacto con el cátodo de grafito 70 y el ánodo 60.

60 La entrada de gas 51 se acopla, a través de una tubería de acero 50, a una bombona de gas que contiene argón seco. Un codo en U 53, acoplable de forma desmontable a la tubería de acero 50, contiene agua 54. Cuando el codo en U está en posición, el argón seco burbujea a través del agua dentro del codo en U antes de entrar en el reactor 20 en la entrada de gas 51. El codo en U se muestra más claramente en la Figura 1b. Al pasar por el codo en U, el argón seco recoge vapor de agua y se convierte en argón húmedo. Por tanto, la atmósfera dentro del reactor 20 por encima del cloruro de litio fundido 110 es argón húmedo que entra a través de la entrada de gas 51 y sale a través de la salida de gas 52.

- En un ejemplo específico de una erosión electroquímica, se usaron 250 g de LiCl anhidro como electrólito. La temperatura del electrolito 110 se controló mediante el termopar 40 colocado dentro del crisol de grafito. Inicialmente, la temperatura del electrolito se elevó a 770 °C, temperatura a la cual el LiCl está en un estado fundido,
- 5 mediante un desnivel de 5 °C min⁻¹, bajo un flujo de argón seco de 20 cm³ min⁻¹. Después de alcanzar esta temperatura, un codo en U 53, que contenía agua 54, se colocó en la trayectoria del gas argón a través de la tubería 50 y el flujo del gas se aumentó a 100 cm³ min⁻¹. Después, se efectuó la erosión electroquímica del cátodo aplicando una corriente continua constante de 33,0 A entre el cátodo 70 y el ánodo 60 durante un período de 50 minutos.
- 10 Después de la erosión electroquímica, el reactor 20 y su contenido se enfriaron a temperatura ambiente y el polvo carbonoso resultante de la erosión del cátodo se recuperó de la sal solidificada mediante lavado con cantidades abundantes de agua destilada y filtración al vacío. El polvo carbonoso obtenido se secó a una temperatura de 150 °C durante 2 h.
- 15 Para formar las láminas de grafito, se trataron térmicamente 10 gramos del polvo carbonoso seco en un horno de tubo horizontal en una atmósfera que contenía 80 % de N₂-20 % de H₂. La temperatura dentro del horno de tubo se elevó a 1250 °C a una tasa de calentamiento de 15 °C min⁻¹ y esta temperatura se mantuvo durante 30 min, antes de que el horno se enfriase a temperatura ambiente.
- 20 El producto resultante fue un polvo esponjoso de color negro que se estudió mediante diferentes técnicas y se descubrió que comprendía al menos un 90 % de nanoláminas de grafito.
- Se usaron un microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo JEOL 6340F y un microscopio electrónico de transmisión (MET) analítico JEOL 2000FX de 200 kV equipado con difracción de electrones para las
- 25 evaluaciones por microscopía electrónica. Se usó un difractómetro de rayos X (DRX) Philips 1710 con radiación Cu-Kα (k = 1,54 Å) para registrar los patrones de difracción con un tamaño de etapa y un tiempo de permanencia de 0,05 2θ y 15 s, respectivamente. Los patrones de difracción registrados se analizaron usando el programa X'Pert High Score Plus. Los datos de Raman se recopilaron usando un Renishaw 1000 Ramanscope con un láser de ion He-Ne de longitud de onda de 633 nm.
- 30 Las Figuras 2a y 2b son micrografías de MEB que muestran el polvo carbonoso producido mediante erosión electroquímica de un cátodo de grafito en una sal fundida de LiCl como se ha detallado anteriormente.
- La Figura 2b muestra que el polvo comprende una multitud de escamas o pilas de carbono que tienen dimensiones laterales de entre 100 nm y 300 nm. Estas estructuras tienen varias capas de grafito de espesor. Por el contrario,
- 35 cuando el experimento detallado anteriormente se realizó en las mismas condiciones pero usando una atmósfera de argón seco en lugar de una atmósfera de argón húmedo, el polvo carbonoso producido comprendía una alta proporción de nanotubos y nanopartículas de carbono. Se cree que la presencia de iones de hidrógeno en el electrolito, derivados del argón húmedo en la atmósfera, puede haber provocado una diferencia en la morfología del
- 40 polvo carbonoso producido.
- Las Figuras 3a, 3b y 3c son micrografías de MET de las nanoláminas de grafito producidas mediante tratamiento térmico del polvo carbonoso resultante de la erosión electroquímica del cátodo de grafito en una atmósfera de argón húmedo como se ha descrito anteriormente. Puede observarse que las escamas y las pilas de carbono del polvo carbonoso (por ejemplo, como se ilustra en la figura 2b) se han desintegrado en láminas individuales de grafito que
- 45 tienen un espesor de solo unas pocas capas atómicas, muchas solo tienen una capa atómica, y dimensiones laterales de aproximadamente 100 nm a 300 nm. La Figura 3c muestra un patrón de difracción de electrones de área seleccionada derivado de una lámina de grafito.
- 50 La Figura 4 muestra patrones de difracción de rayos X del material que forma el cátodo de grafito (línea (a)), el polvo carbonoso formado erosionando electroquímicamente el cátodo de grafito (línea (b)) y las láminas de grafito producidas mediante tratamiento térmico del polvo carbonoso (línea (c)).
- El pico prominente y agudo en el perfil del material de cátodo de grafito a 2θ = 26,441° corresponde al pico (002) de
- 55 grafito con una distancia entre capas de 0,337 nm.
- El patrón de difracción de rayos X del polvo carbonoso contiene el pico (002) de grafito a 2θ = 26,485° correspondiente a una distancia entre capas de 0,336 nm. Este patrón también contiene picos adicionales que se deben a fases de Li₂CO₃ y LiCl. Se supone que el Li₂CO₃ se formó mediante reacciones secundarias durante el
- 60 proceso electroquímico. También es muy posible que una cantidad de cloruro de litio o hidruro de litio quede atrapada en la microestructura del producto de carbono durante la electrolisis, que permanece atrapada después de la etapa de lavado ya que es inaccesible.
- El patrón de difracción de rayos X de las láminas de grafito muestra que los picos de difracción de Li₂CO₃ del polvo carbonoso están ausentes, lo que indica la retirada de Li₂CO₃ durante el tratamiento térmico. El carbono tiene un punto de sublimación de aproximadamente 3640 °C, mientras que el Li₂CO₃ tiene un punto de
- 65

evaporación/descomposición de aproximadamente 1300 °C. Por tanto, el Li_2CO_3 del material carbonoso se ha retirado mediante el tratamiento térmico en una atmósfera reductora. De manera similar, el LiH se disocia en litio gaseoso e hidrógeno a aproximadamente 1200 °C. El pico (002) de las láminas de grafeno puede detectarse a $2\theta = 26,427$ correspondiente a una distancia entre capas de 0,337 nm.

5 La Figura 5 muestra espectros de Raman en el intervalo de números de onda 1000-2000 cm^{-1} del material que forma el cátodo de grafito (línea (a)) y las láminas de grafeno producidas mediante tratamiento térmico del polvo carbonoso formado erosionando electroquímicamente el cátodo de grafito (línea (b)).

10 La espectroscopía Raman es una técnica potente para estudiar las propiedades estructurales de materiales a base de carbono. Ambos espectros que se muestran en la Figura 5 se caracterizan por la presencia de la denominada banda G a 1576-1579 cm^{-1} y la banda D a 1326-1332 cm^{-1} . La banda G está relacionada con la vibración de átomos de carbono con unión sp^2 en una red hexagonal bidimensional, mientras que la banda D se asocia a defectos estructurales y estructuras de carbono parcialmente desordenadas. La relación de intensidad integrada IG/ID de las
15 bandas G y D es un índice que corresponde a la cristalinidad de los carbonos grafiticos.

Las relaciones IG/ID del material del cátodo de grafito y las láminas de grafeno son 3,3 y 1,5, respectivamente. El pico D puede inducirse hasta cierto punto por el borde de las láminas de grafeno. El valor más bajo para la relación IG/ID con respecto a las láminas de grafeno puede atribuirse, por tanto, a la mayor densidad de los bordes de grafeno en el material de las láminas de grafeno en comparación con el material del cátodo de grafito. Sin embargo, la relación ID/IG para las láminas de grafeno sigue siendo alta y sugiere que las láminas de grafeno están compuestas por cristalitas pequeños con un alto grado de cristalinidad.

20 La Figura 6 muestra espectros de Raman en el intervalo de números de onda 2500-2900 cm^{-1} del material que forma el cátodo de grafito (línea (a)) y las láminas de grafeno producidas mediante tratamiento térmico del polvo carbonoso formado erosionando electroquímicamente el cátodo de grafito (línea (b)). La banda 2D observada en este intervalo de números de onda es el sobretono de la banda D. Como se observa en la Figura 6, la banda 2D del cátodo de grafito tiene un saliente, que desaparece en la banda 2D de las láminas de grafeno. Además, la banda 2D de las láminas de grafeno es nítida y asimétrica, lo que sugiere que las láminas de grafeno consistían principalmente en
25 menos de unas pocas capas de grafeno, es decir, en su mayoría, menos de 5 capas de grafeno.

Los experimentos descritos anteriormente muestran que una varilla de grafito puede erosionarse en LiCl fundido bajo un potencial catódico y que el producto de erosión puede ser principalmente nanotubos de carbono o nanoescamas de carbono/pilas de láminas de grafeno, dependiendo de si el proceso se realiza en un flujo de gas
30 inerte seco o húmedo, respectivamente.

La formación en sal fundida de nanotubos de carbono en gas inerte seco ha sido objeto de varios estudios previos. Se propone que la formación de nanotubos de carbono transcurre a través de un mecanismo en tres etapas que implica a) la intercalación de metal alcalino de una sal fundida en espacios entre capas entre los planos de grafito de un electrodo de grafito; b) un aumento significativo de la tensión mecánica en la superficie del electrodo de grafito provocado por la especie intercalada seguido de la desintegración superficial de las capas de grafito en la sal fundida y c) enrollar las capas de grafito en estructuras tubulares.

40 Los inventores han determinado que la presencia de agua en la atmósfera por encima de una sal fundida cambia la naturaleza de las nanoestructuras de carbono que se forman mediante erosión de un electrodo de grafito. Sin pretender quedar ligados a teoría alguna, el mecanismo puede ser como se indica a continuación.

El LiCl fundido puede reaccionar con la humedad de la atmósfera de argón húmedo para formar óxidos de litio y cloruro de hidrógeno. La formación de HCl también puede conducir a la formación de cationes H^+ en la sal fundida. El agua de la humedad de la atmósfera de argón húmedo también puede disolverse en LiCl fundido, sin reaccionar con el LiCl. En este caso, el agua puede simplemente disolverse en LiCl y ionizarse en H^+ y O^{2-} . Con esto en mente, la formación de las nanoláminas de grafeno mediante la erosión de sal fundida de un cátodo de grafito bajo un flujo de Ar húmedo puede atribuirse a la intercalación de litio e hidrógeno en el espaciado entre capas de planos basales de grafito que conduce al desprendimiento de grafito para producir nanoláminas de grafeno. Además, pueden formarse compuestos de litio tales como Li_2CO_3 mediante reacciones secundarias entre materiales carbonosos, oxígeno y especies de litio en la sal fundida. Cuando se calientan a una temperatura elevada, los compuestos de litio se retiran, por lo que se obtiene un alto rendimiento de nanoláminas de grafeno. El tratamiento térmico también puede conducir a la división adicional de pilas de láminas de grafeno, creando una mayor proporción de láminas de grafeno individuales (o pilas de láminas de grafeno con 10 capas atómicas o menos de espesor).

60 La figura 7 ilustra un aparato 1000 utilizado para la producción de láminas de grafeno usando un método de acuerdo con uno o más aspectos divulgados anteriormente. El aparato comprende un reactor 1010 Inconel tubular vertical dispuesto dentro de un horno de resistencia 1020. Se dispone un crisol de alúmina 1030 con un diámetro interno de 10 cm y una altura de 16 cm dentro del reactor 1010.

65

5 Se dispone 1 kg de cloruro de litio 1040 dentro del crisol de alúmina junto con tres electrodos de grafito. Los tres electrodos de grafito consisten en un primer cátodo 1051, un segundo cátodo 1052 y un ánodo 1060. Los tres electrodos se forman a partir de un grafito de calidad industrial disponible en el mercado. El primer cátodo 1051 y el segundo cátodo 1052 son varillas que tienen un diámetro de 13 mm (Goodfellow 809-013-12, diámetro 13 mm, longitud 15 cm, pureza del 99,997 %). El ánodo 1060 es una varilla que tiene un diámetro de 20 mm y una longitud de 30 cm.

10 El ánodo 1060 se acopla a una fuente de alimentación por medio de un conector 2010 de corriente de acero. Los cátodos primero y segundo se acoplan a la fuente de alimentación 1090 por medio de conectores 2011, 2012 de corriente de acero y un derivador 2000 de corriente de CC. El derivador de corriente 2000 permite que la corriente de la fuente de alimentación 1090 se desvíe al primer cátodo 1051 o al segundo cátodo 1052.

15 Una entrada 170 en el reactor permite el flujo de un gas envolvente dentro del reactor para formar una atmósfera sobre la sal fundida 1040. En el ejemplo preferido, el gas envolvente consiste en argón y un 4 por ciento en moles de hidrógeno. Una salida 1080 permite la salida del gas envolvente.

Inicialmente, la temperatura dentro del reactor se elevó a aproximadamente 800 °C, donde el LiCl está en estado fundido, mediante un desnivel de 5 °C min⁻¹, bajo un flujo de 200 cm³ min⁻¹ de mezcla de gas Ar-4 % de H₂.

20 La mezcla de gases es un gas seco. Después se realizó el proceso electroquímico. El derivador de corriente de CC se ajustó de manera que el primer cátodo 1051 sirviese como electrodo de trabajo, mientras que el ánodo 1060 sirviese como contraelectrodo. En estas condiciones, se aplicó una corriente continua constante de 40 A, correspondiente a una densidad de corriente de cátodo de aproximadamente 0,8 A cm⁻², entre el primer cátodo y el ánodo. Después de un período de 20 minutos, el derivador de corriente se hizo funcionar de manera que el segundo
25 cátodo 1052 se conectase al polo negativo de la fuente de alimentación y sirviese como electrodo de trabajo en lugar del primer cátodo 1051. Después de 20 minutos adicionales, el derivador de corriente se hizo funcionar de nuevo y el primer cátodo actuó de nuevo como electrodo de trabajo. Este proceso se repitió a intervalos de 20 minutos y durante un tiempo total de 180 minutos. A continuación, la célula se enfrió a temperatura ambiente y el producto carbonoso exfoliado de los cátodos se recuperó de la sal solidificada mediante lavado con cantidades abundantes de
30 agua destilada y filtración al vacío. El polvo carbonoso de color negro obtenido se secó a 100 °C. El producto final se analizó mediante diversos medios y se descubrió que consistía en 40 g de nanoláminas de grafeno en forma de polvo esponjoso de color negro. La Figura 8 muestra imágenes de MEB de las nanoláminas de grafeno. Las micrografías indican la preparación de nanoláminas de grafeno orientadas aleatoriamente de alto rendimiento con un aspecto de calidad muy alta. La Figura 9 presenta micrografías de MET de campo claro típicas de las nanoláminas
35 de grafeno. En la esquina superior izquierda de la Figura 9 se muestra un patrón de difracción de área seleccionada registrado en el borde de una nanolámina que presenta la simetría séxtuple típica esperada para el grafeno.

40 A partir de los resultados obtenidos, se calculó que la tasa de producción de grafeno era de 1 kg/ h·m² de electrodo de grafito.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de láminas de grafeno que comprende las etapas de:

- 5 (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito en una sal fundida que comprende iones de hidrógeno, comprendiendo la sal fundida una sal haluro de litio, sodio o potasio,
 (b) recuperar el polvo carbonoso resultante del líquido de sal fundida y
 (c) tratar térmicamente el polvo carbonoso calentando el polvo carbonoso en una atmósfera no oxidante para
 10 producir un polvo tratado térmicamente que comprende láminas de grafeno.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal fundida comprende cloruro de litio, cloruro de sodio o cloruro de potasio, y/o en el que la sal fundida está en contacto con un gas húmedo durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito, disolviéndose el agua del gas húmedo en la sal fundida o reaccionando el agua del gas húmedo con la sal fundida para introducir iones de hidrógeno en la sal fundida, y/o en el que la erosión electroquímica del electrodo de grafito se realiza en una atmósfera de gas húmedo, por ejemplo, en el que la sal fundida se envuelve bajo un flujo de gas húmedo, y/o en el que la sal fundida se rocía con el gas húmedo durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el gas húmedo es un gas inerte húmedo, por ejemplo, argón húmedo o nitrógeno húmedo, preferentemente en el que el gas húmedo se produce haciendo fluir un gas sobre, o a través de, una fuente de agua.

4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la temperatura de la sal fundida durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito es superior a 800 °C.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal fundida, que puede comprender cloruro de litio, está en contacto con un gas seco durante la erosión electroquímica del electrodo de grafito, comprendiendo el gas seco un gas inerte, tal como argón o nitrógeno, e hidrógeno, y/o un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el polvo carbonoso se recupera de la sal fundida mediante un proceso que comprende las etapas de enfriar y solidificar la sal fundida, y lavar la sal solidificada del polvo carbonoso, que opcionalmente comprende adicionalmente la etapa de filtración al vacío del material carbonoso lavado.

6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el polvo carbonoso comprende un compuesto de hidruro de metal antes de la etapa de tratamiento térmico, por ejemplo, hidruro de litio, derivando la especie de metal en el hidruro de metal de la sal fundida, y/o en el que el polvo carbonoso se trata térmicamente calentando a una temperatura superior a 1000 °C, por ejemplo, a 1250 °C +/- 50 °C, en una atmósfera reductora, por ejemplo, en una atmósfera de gas reductor, por ejemplo, una atmósfera que comprende una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, y/o en el que el polvo carbonoso se trata térmicamente calentando en un entorno de baja presión, por ejemplo, al vacío o al vacío parcial.

7. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la corriente en el electrodo de grafito durante la erosión electroquímica del electrodo es superior a 0,5 A/cm², preferentemente 2 A/cm² +/- 0,5 A/cm², y/o en el que el electrodo de grafito es catódico en su polaridad durante la erosión electroquímica.

8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que comprende la etapa de:

- (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de dos o más electrodos de grafito en una sal fundida que comprende iones de hidrógeno, sirviendo de forma alterna cada uno de los dos o más electrodos de grafito como electrodo negativo en conexión con un contraelectrodo positivo durante períodos de tiempo con el fin de efectuar la erosión electroquímica.

9. Un método de producción de láminas de grafeno que comprende las etapas de:

- (a) formar un polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de un electrodo de grafito en una sal fundida, en el que la erosión electroquímica del electrodo de grafito se realiza en una atmósfera que comprende un gas inerte e hidrógeno, comprendiendo la sal fundida una sal haluro de litio, sodio o potasio, y
 (b) recuperar el polvo carbonoso resultante, que comprende láminas de grafeno, de la sal fundida.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende adicionalmente la etapa de:

- (c) tratar térmicamente el polvo carbonoso calentando el polvo carbonoso en una atmósfera no oxidante para producir un polvo tratado térmicamente que comprende láminas de grafeno, y/o en el que la atmósfera comprende un gas inerte seleccionado entre la lista que consiste en argón y nitrógeno, e hidrógeno, preferentemente entre el 2 y el 10 por ciento en moles de hidrógeno, por ejemplo, aproximadamente el 4 por ciento en moles de hidrógeno, preferentemente en el que la atmósfera es una atmósfera seca.

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, donde la etapa (a) comprende formar el polvo carbonoso mediante erosión electroquímica de dos o más electrodos de grafito y donde la sal fundida comprende iones de hidrógeno.

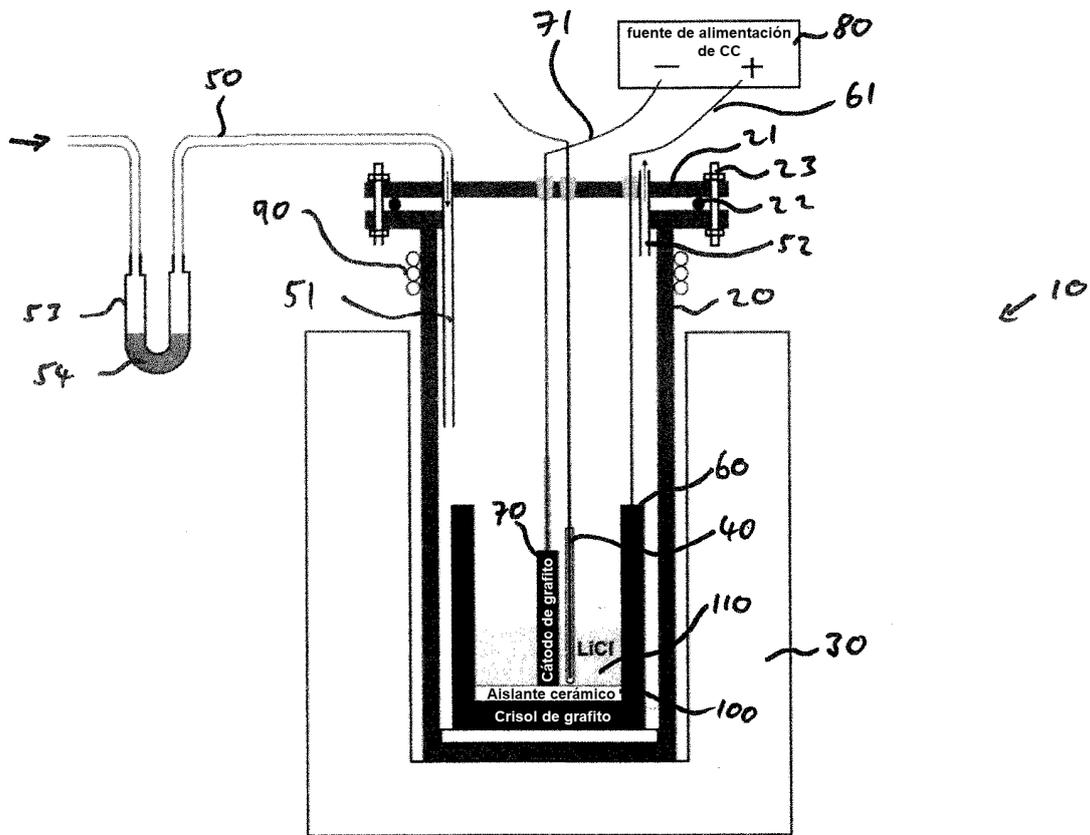


FIGURA 1a

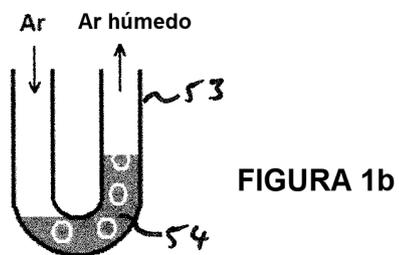


FIGURA 1b

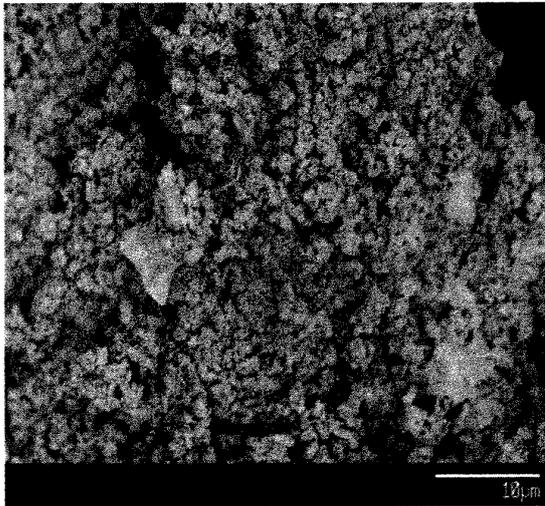


FIGURA 2a

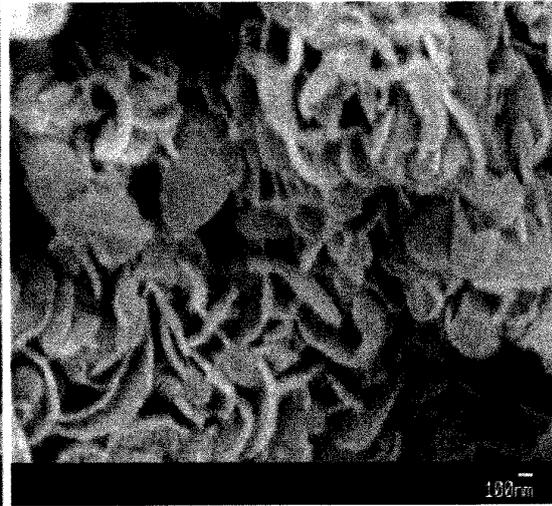


FIGURA 2b

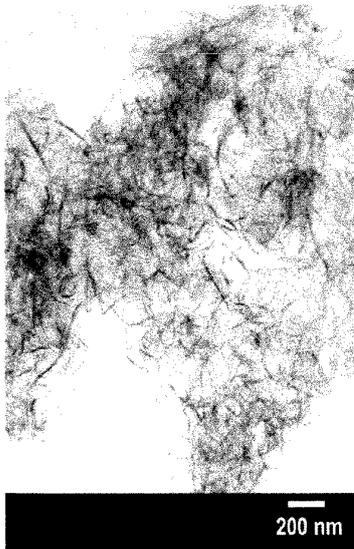


FIGURA 3a

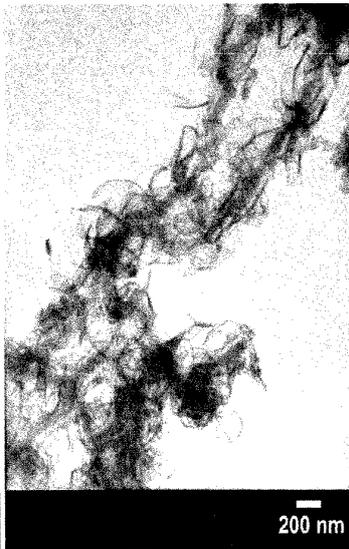


FIGURA 3b



FIGURA 3c

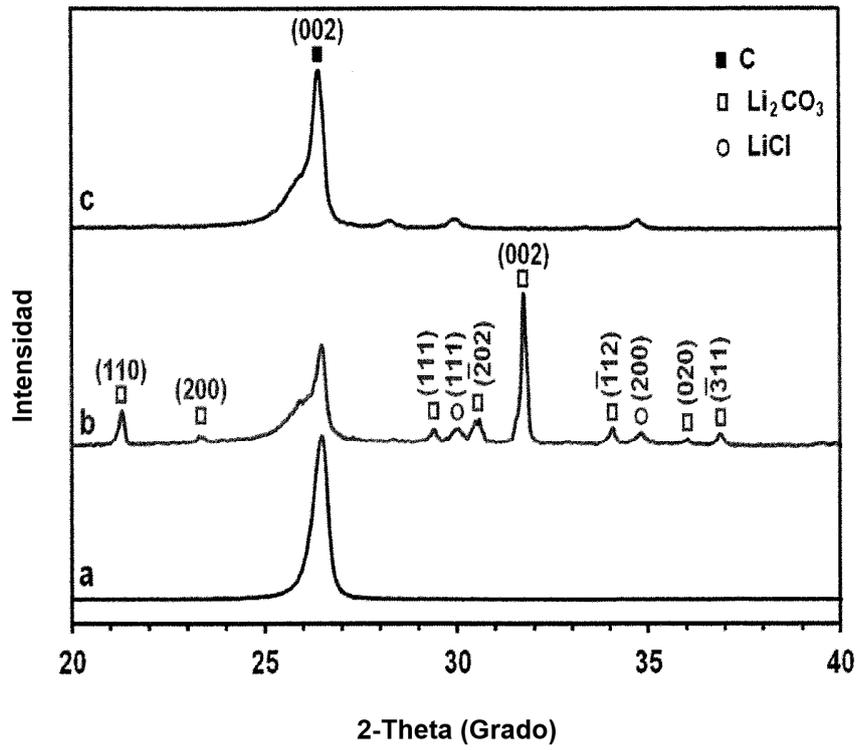


FIGURA 4

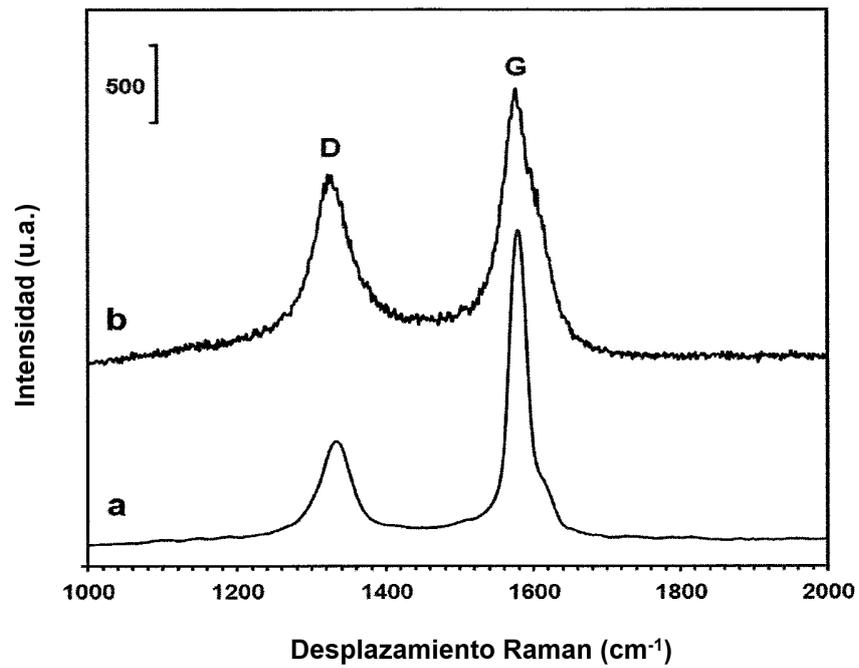


FIGURA 5

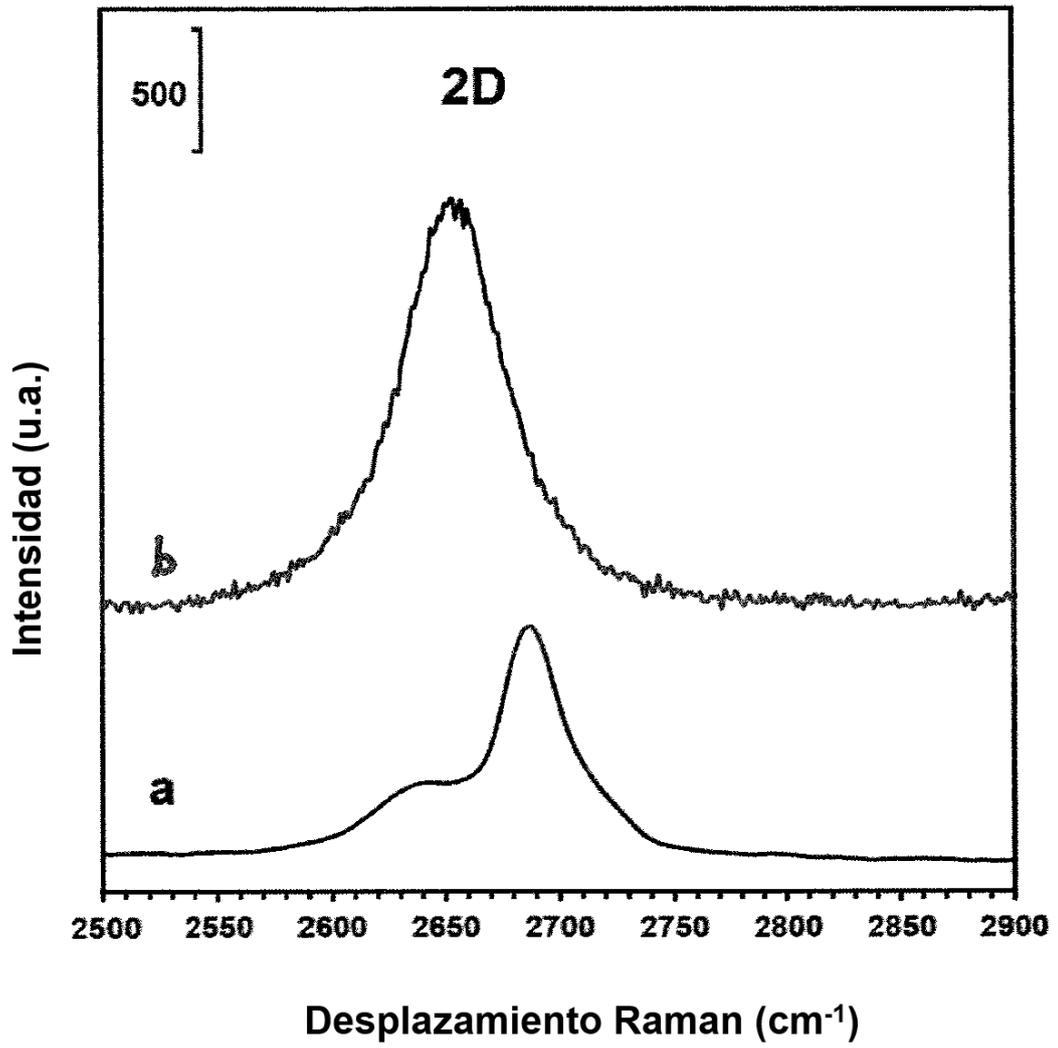


FIGURA 6

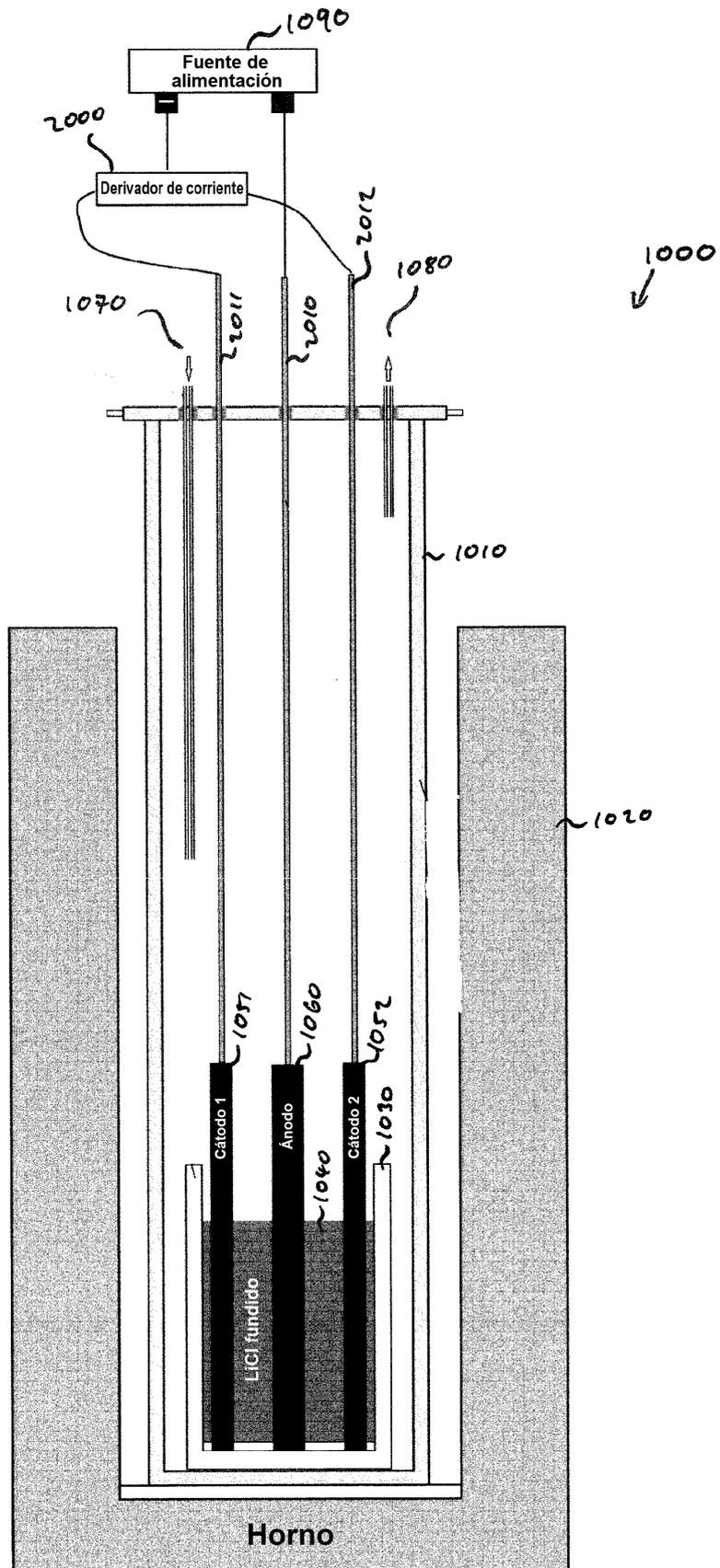


FIGURA 7

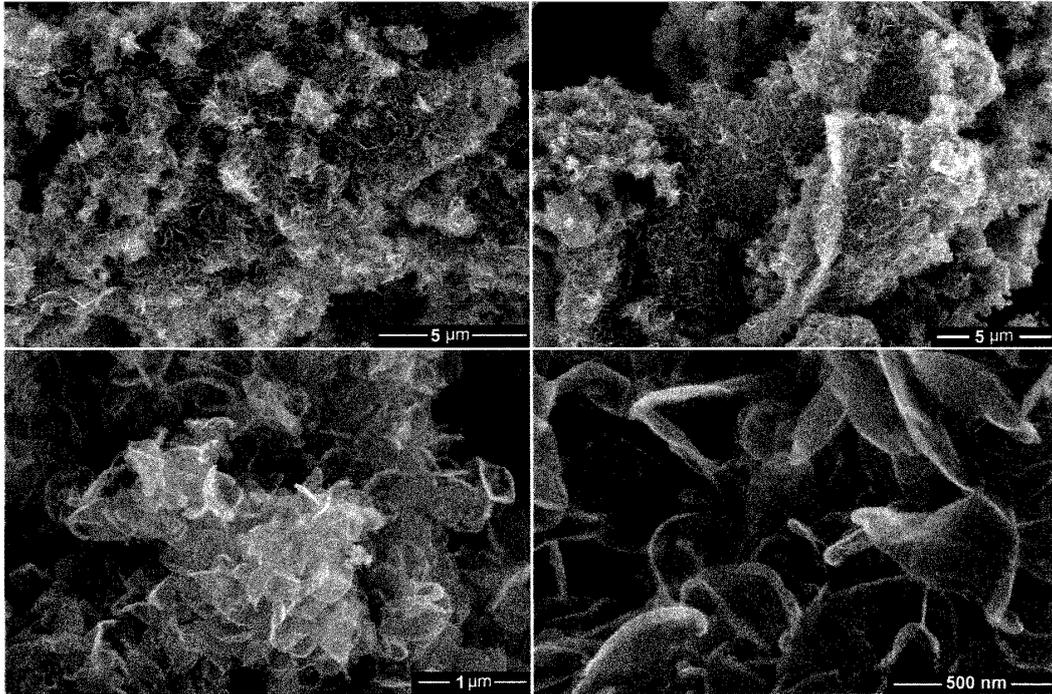


FIGURA 8

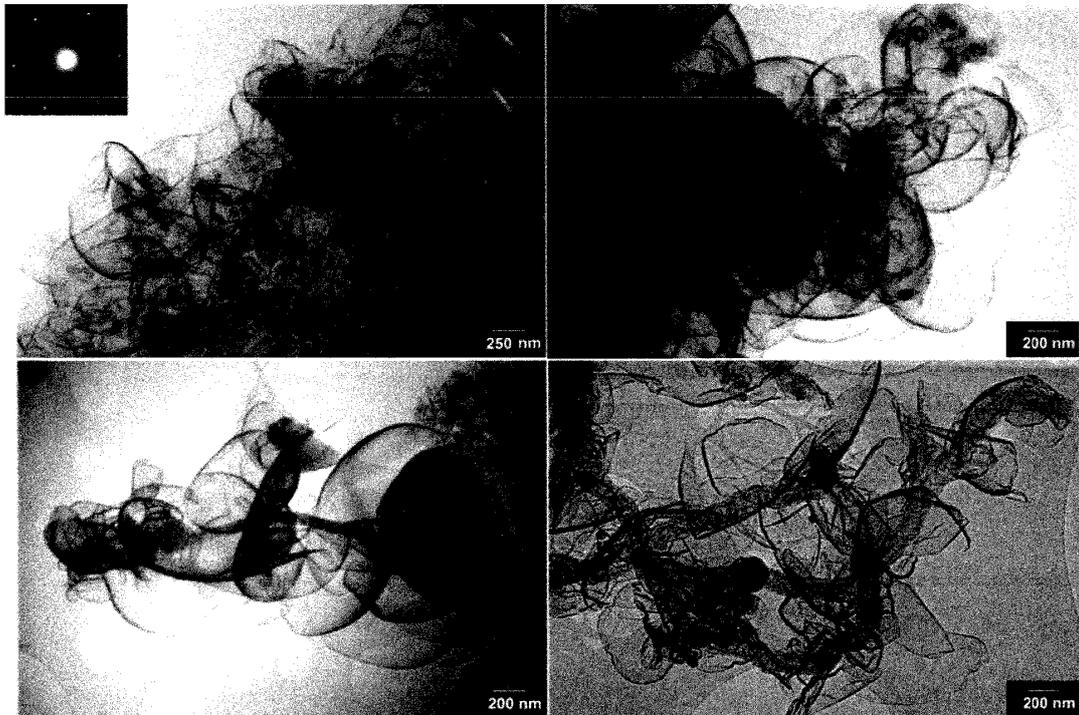


FIGURA 9