

MÉTODOS Y APARATOS PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBONO, ELECTRODOS DE CARBURO, Y COMPOSICIONES DE CARBONO

APLICACIONES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad de las solicitudes provisionales norteamericanas N° de Serie 62/066456 presentada el 21 de octubre de 2014 y N° de Serie 62/174760 presentada el 12 de Junio de 2015, cada una de las cuales se incorpora íntegramente aquí por referencia.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El carbono es un elemento comercialmente esencial que en forma elemental es un material que se encuentra tanto en la naturaleza (por ejemplo, como carbón) como también se fabrica a partir de procesos industriales. Los métodos de producción de carbono son esenciales para las industrias de tecnología tradicional y avanzada. El carbono elemental se puede encontrar en diversas formas y alótropos incluyendo, por ejemplo, carbono amorfo, carbono cristalino, negro de carbón, grafito y diamante. Otras formas de carbono incluyen, por ejemplo, el carbono vítreo, carbono tipo diamante, carbeno y carburo. La naturaleza también proporciona diferentes formas de carbón que en su mayor parte son carbono. El polvo de carbono y las fibras de carbono son otras formas de carbono esenciales para la industria.

También son conocidas las formas nanoscópicas de carbono que incluyen fullerenos (incluyendo fullerenos C_{60} y C_{70}), nanotubos de carbono (tanto de una sola pared como de múltiples paredes), grafeno (de una sola capa o de múltiples capas), y aerogeles. El diamante se puede producir sintéticamente mediante métodos que utilizan alta presión/alta temperatura o mediante métodos físicos o químicos de deposición de vapor. La deposición de vapor puede producir diamantes microcristalinos o nanocristalinos en forma de películas delgadas. Las formas nanoscópicas de carbono representan un aspecto crítico en la generación de nuevos y mejores dispositivos que incluyen desde la próxima generación de transistores miniaturizados a baterías más eficientes. También son fundamentales las formas

nanoscópicas de carbono que presentan una gran superficie, tal como las películas finas de diamante y el grafeno.

En general, la producción de carbono está asociada con condiciones de proceso rigurosas tales como una alta temperatura, alta presión, vacío, y/o fuentes de alta energía como el plasma. Estas condiciones generan gastos y consumen mucha energía. Por lo general, también carecen de versatilidad (por ejemplo, no permiten modificar solo un proceso para producir diferentes alótropos de carbono o diferentes escalas de tamaño de carbono).

Por ejemplo, DE 1667532 Greiner (1971) describe lo que dice ser una producción de diamante a baja temperatura a partir de un sistema electroquímico que puede incluir el uso de carburo en el electrolito con el uso de temperaturas de 600°C a 1000°C. Sin embargo, no se proporcionan datos.

También, la Patente de EE.UU. 4.738.759 (1988) describe un proceso de electrólisis en el que el carburo de calcio puede ser sometido a electrólisis para formar una esponja de grafito en el ánodo. Se utilizan temperaturas como, por ejemplo, 700°C a 1.000°C.

Una tesis de Chen, agosto de 2002, Univ. N. Texas, describe la deposición electroquímica de películas de carbono amorfo y carbono similar a diamante (DLC, por sus siglas en inglés). La deposición electroquímica se llevó a cabo utilizando una solución de acetileno a baja temperatura (menos de -40°C) en amoníaco líquido.

Kulak, *Electrochem. Comm.*, 5, 2003, 301-305 describe la electrodeposición a temperatura ambiente de una película porosa muy delgada que contiene carbono (50-100 nm de espesor) a partir de una solución de acetiluro de litio. Sin embargo, las imágenes microscópicas de la película indican un material de baja calidad (figura 2) y aparentemente gran parte de la película no es carbono.

El documento US 2011/0290655 (Nishikiori, Toyota) describe un método para depositar electroquímicamente una película de carbono sobre un sustrato anódico utilizando un baño electrolítico de sal fundida que comprende un ion de carburo y la aplicación de un voltaje de corriente continua para depositar la película de carbono. La temperatura del baño es de 250°C a 800°C. Se dice que de acuerdo con los resultados de difracción de rayos

X, la película de carbono es principalmente carbono amorfo, incluyendo carbón similar al grafito.

A pesar de estos avances, existe la necesidad de enfoques mejores, comercialmente viables y amigables con el medio ambiente para la producción de material de carbono elemental. Esto incluye material de carbono elemental que tenga una alta pureza elemental y también una estructura y morfología comercialmente útiles. También se desea ser capaz de controlar la forma y la morfología del material de carbono elemental. Además se necesitan métodos económicos.

BREVE COMPENDIO DE LA INVENCION

Las formas de realización y aspectos descritos y reivindicados en el presente documento incluyen, por ejemplo, métodos de producción, aparatos para llevar a cabo los métodos de producción, componentes usados en los aparatos para realizar el método de producción, métodos de uso y composiciones producidas por los métodos de producción. En el presente documento también se describen y reivindican dispositivos y composiciones derivadas que comprenden composiciones de materiales de carbono elemental.

Por ejemplo, un primer aspecto es un método que comprende proporcionar al menos un compuesto químico de carburo sólido y reducir un catión metálico con el uso del compuesto químico de carburo sólido.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene una conductividad electrónica de al menos 10^{-8} S/cm. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio.

En otra forma de realización, se forma material de carbono elemental. En otra forma de realización, se forma material de carbono elemental que es más de 50% de carbono hibridado de forma sp^2 . En otra forma de realización, se forma material de carbono elemental que es más de 50% de carbono hibridado de forma sp^3 . En otra forma de realización, se forma material de carbono elemental que es más de 90% carbono.

En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 15°C a alrededor de 50°C. En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo a una presión de alrededor de 960 hPa (720 torr) a alrededor de 1067 hPa (800 torr). En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 15°C a alrededor de 50°C ya una presión de alrededor de 960 hPa (720 torr) a alrededor de 1067 hPa (800 torr).

En otra forma de realización, el catión es un catión de zinc, estaño, hierro, cobre o plata. En otra forma de realización, el catión es un catión de zinc o estaño.

En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo en una celda electroquímica con un compartimiento catódico que comprende el catión metálico y un compartimiento anódico que comprende el compuesto químico de carburo sólido.

En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo en una celda galvánica con un compartimiento catódico que comprende el catión metálico y un compartimiento anódico que comprende el compuesto químico de carburo sólido. En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo en una celda galvánica con un compartimiento catódico que comprende el catión metálico y un compartimiento anódico que comprende el compuesto químico de carburo sólido, y la celda galvánica comprende además al menos una fuente externa de voltaje.

En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo en una celda galvánica con un compartimiento catódico que comprende el catión metálico y un compartimiento anódico que comprende el compuesto químico de carburo sólido, y la celda galvánica no comprende al menos una fuente externa de voltaje.

En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo sin contacto entre el catión metálico y el compuesto químico de carburo sólido. En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo con contacto entre el catión metálico y el compuesto químico de carburo sólido. En otra forma de realización, la reducción se lleva a cabo con contacto entre el catión metálico y el compuesto químico de carburo sólido, y el catión metálico está disuelto en al menos un solvente orgánico.

Además, un segundo aspecto proporciona un método que comprende: producir material de carbono elemental a partir de la oxidación de carburo en al menos un compuesto químico de carburo en al menos un ánodo de un aparato de celda electroquímica. Más particularmente, se proporciona un método que comprende: producir material de carbono elemental a partir de la oxidación de carburo en al menos un compuesto químico de carburo en al menos un ánodo de un aparato de celda galvánica

En una forma de realización, el aparato de celda electroquímica es un aparato de celda galvánica o un aparato de celda electrolítica. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica es un aparato de celda galvánica.

En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino o un carburo de metal de transición intermedio. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es un metanuro, un acetiluro, o un sesquicarburo. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio, carburo de aluminio, carburo de sodio, carburo de magnesio, carburo de litio, carburo de berilio, carburo de hierro, carburo de cobre y carburo de cromo. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene suficiente conductividad electrónica para funcionar como un ánodo. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene una conductividad electrónica de al menos 10^{-8} S/cm.

En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende además al menos un cátodo. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende además al menos un cátodo que es un cátodo metálico. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende además al menos un cátodo metálico, en donde el cátodo es un cátodo de zinc, estaño, hierro, cobre o plata. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende además al menos un cátodo metálico, en donde el cátodo es un cátodo de zinc o de estaño.

En otra forma de realización, el ánodo del aparato de celda electroquímica se pone en contacto con al menos una primera solución que comprende al menos un solvente y al menos

una sal y un cátodo de un aparato de celda galvánica también se pone en contacto con al menos una solución que comprende al menos un solvente y al menos una sal.

En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende además al menos un puente salino. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende además al menos una membrana de intercambio iónico.

En otra forma de realización, la temperatura de reacción para producir el material de carbono elemental es de alrededor de 10°C a alrededor de 90°C. En otra forma de realización, la temperatura de reacción para producir el material de carbono elemental es de alrededor de 15°C a alrededor de 50°C. En otra forma de realización, la temperatura de reacción para producir el material de carbono elemental está alrededor de la temperatura ambiente. En otra forma de realización, la presión de reacción para producir el material de carbono elemental es de alrededor de 0,13 hPa (0,1 torr) a alrededor de 5066 hPa (5 atmósferas). En otra forma de realización, la presión de reacción para producir el material de carbono elemental es de alrededor de 960 hPa (720 torr) a alrededor de 1067 hPa (800 torr). En otra forma de realización, el material de carbono elemental se produce a alrededor de la presión normal.

En otra forma de realización, la producción de material de carbono elemental se lleva a cabo sin el uso de una fuente externa de voltaje. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende una fuente externa de voltaje para regular la reacción de oxidación. En otra forma de realización, la producción de carbono se lleva a cabo con el uso de una fuente externa de voltaje para regular la reacción de oxidación. En otra forma de realización, la producción de carbono se lleva a cabo con el uso de una fuente externa de voltaje para regular la reacción de oxidación y se utiliza un voltaje externo a un voltaje específico para mejorar la producción de un producto de material de carbono elemental con respecto a otros productos de carbono elemental diferentes.

En otra forma de realización, el material de carbono elemental es más de 50% de carbono hibridado de forma sp². En otra forma de realización, el material de carbono elemental es más del 50% de carbono hibridado de forma sp³. En otra forma de realización, el material de carbono elemental es más de 90% carbono.

En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende estructuras bidimensionales similares a placas. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende estructuras bidimensionales similares a placas apiladas una encima de otra. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende al menos algunas estructuras tridimensionales. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende al menos algunas piezas que tienen una dimensión lateral de al menos un milímetro.

En otra forma de realización, el material de carbono elemental se somete a al menos una etapa de purificación. En otra forma de realización, el material de carbono elemental se trata con ácido y agua. En otra forma de realización, el material de carbono elemental se somete a al menos una etapa que produce partículas del material de carbono elemental. En otra forma de realización, el material de carbono elemental se somete a al menos una etapa de exfoliación para producir grafeno.

En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica es un aparato de celda galvánica que produce energía eléctrica para alimentar al menos una carga que es otra celda electroquímica.

En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica es un aparato de celda galvánica, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio, en donde el ánodo del aparato de celda galvánica se pone en contacto con una solución que comprende al menos un solvente orgánico y al menos una sal disuelta, y el cátodo del aparato de celda galvánica también se pone en contacto con una solución que comprende al menos un solvente orgánico y al menos una sal disuelta, y en donde el material de carbono elemental se produce a alrededor de 15°C a alrededor de 50°C y a alrededor de 960 hPa (720 torr) a alrededor de 1067 hPa (800 torr).

Otro aspecto proporciona un aparato que comprende al menos un aparato de celda electroquímica que comprende: al menos un ánodo que comprende al menos un compuesto químico de carburo y al menos un cátodo. Más particularmente, se proporciona un aparato que comprende al menos un aparato de celda galvánica que comprende: al menos un ánodo que comprende al menos un compuesto químico de carburo y al menos un cátodo. En una

forma de realización, el aparato de celda electroquímica es un aparato de celda galvánica o un aparato de celda electrolítica. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica es un aparato de celda galvánica.

En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino o un carburo de metal de transición intermedio. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene suficiente conductividad electrónica para funcionar como un ánodo. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene una conductividad electrónica de al menos 10^{-8} S/cm. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales que tienen un tamaño de menos de un centímetro. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo se pone en contacto con al menos un material conductor de electricidad. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo se mantiene en un recipiente conductor de electricidad.

En otra forma de realización, el ánodo del aparato de celda electroquímica se pone en contacto con una solución que comprende al menos un solvente orgánico y al menos una sal disuelta. En otra forma de realización, el cátodo del aparato de celda electroquímica se pone en contacto con una solución que comprende al menos un solvente orgánico y al menos una sal disuelta. En otra forma de realización, el cátodo del aparato de celda electroquímica es un cátodo metálico. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende al menos un puente salino o al menos una membrana de intercambio iónico. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende una fuente externa de voltaje para regular una reacción de oxidación de carburo en el compuesto químico de carburo. En otra forma de realización, el aparato comprende además al menos una solución que comprende al menos un solvente y al menos una sal disuelta, y la solución está libre de compuesto químico de carburo disuelto.

En otra forma de realización, se proporciona un aparato de celda electroquímica para llevar a cabo los métodos descritos en el presente documento. En particular, se proporciona

un aparato de celda galvánica para llevar a cabo los métodos descritos en el presente documento.

En otra forma de realización, el ánodo es una estructura de electrodo anódico que comprende al menos un compuesto químico de carburo, en donde opcionalmente el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino; y al menos un elemento estructural conductor de electrones diferente del compuesto químico de carburo y contactar el al menos un compuesto químico de carburo.

Aún más, otro aspecto proporciona una estructura de electrodo que comprende al menos un compuesto químico de carburo, donde opcionalmente el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino; y al menos un elemento estructural conductor de electrones diferente del compuesto químico de carburo y contactar el al menos un compuesto químico de carburo. La estructura del electrodo puede ser una estructura de electrodo sólido; también, la estructura de electrodo puede adaptarse para funcionar como un ánodo.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es metanuro, acetiluro o sesquicarburo. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio, carburo de aluminio, carburo de sodio, carburo de magnesio, carburo de litio o carburo de berilio. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene suficiente conductividad electrónica para funcionar como un ánodo. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene una conductividad electrónica de al menos 10^{-8} S/cm. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales que tienen un tamaño de menos de un centímetro. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales que tienen un tamaño de al menos un micrón. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo se divide en porciones separadas que están en contacto cada una con al menos un elemento estructural conductor de electricidad. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo está al menos alrededor de 95% puro.

En otra forma de realización, el elemento estructural conductor de electrones es un adhesivo para el compuesto químico de carburo. En otra forma de realización, el elemento estructural conductor de electrones es un recipiente y el compuesto químico de carburo se mantiene en el recipiente. En otra forma de realización, el elemento estructural conductor de electrones es un recipiente y el compuesto químico de carburo se mantiene en el recipiente, y el recipiente tiene aberturas que permiten que entre fluido en el recipiente y haga contacto con el compuesto químico de carburo. En otra forma de realización, el elemento estructural conductor de electrones es un recipiente metálico y el compuesto químico de carburo se mantiene en el recipiente metálico. En otra forma de realización, el elemento estructural conductor de electrones comprende al menos una varilla conductora. En otra forma de realización, la estructura de electrodo está adaptada para unirse de forma desmontable a un aparato. En otra forma de realización, el elemento estructural conductor de electrones de la estructura de electrodo comprende al menos un colector de corriente. En otra forma de realización, la estructura de electrodo está adaptada para su uso como ánodo en un aparato de celda electroquímica para la producción de un material de carbono elemental. En otra forma de realización, la estructura de electrodo está adaptada para su uso como ánodo en un aparato de celda galvánica para la producción de material de carbono elemental.

Otro aspecto proporciona un método que comprende operar al menos un ánodo en una celda electroquímica, en donde el ánodo comprende al menos un compuesto químico de carburo.

En una forma de realización, el ánodo consiste esencialmente en al menos un compuesto químico de carburo. En otra forma de realización, el ánodo consiste en al menos un compuesto químico de carburo. En otra forma de realización, el ánodo es parte de una estructura de ánodo que comprende además al menos un elemento estructural conductor de electrones diferente del compuesto químico de carburo y contactar el al menos un compuesto químico de carburo. En otra forma de realización, el ánodo es parte de una estructura de ánodo que comprende además al menos un elemento estructural metálico diferente del compuesto químico de carburo y contactar el al menos un compuesto químico de carburo. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene suficiente conductividad electrónica para funcionar como un ánodo. En otra forma de realización, el compuesto

químico de carburo tiene una conductividad electrónica de al menos 10^{-8} S/cm. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio. En otra forma de realización, la celda electroquímica es una celda galvánica.

Otro aspecto es un método que comprende: producir material de carbono elemental a partir de la oxidación de carburo en al menos un compuesto químico de carburo, el que está en contacto con una solución que comprende al menos un solvente orgánico y al menos una sal disuelta que comprende al menos un catión metálico que esta reducido.

En una forma de realización, la temperatura de reacción para producir el material de carbono elemental es de alrededor de 10°C a alrededor de 90°C. En otra forma de realización, la temperatura de reacción para producir el material de carbono elemental es de alrededor de 15°C a alrededor de 50°C. En otra forma de realización, la temperatura de reacción para producir el material de carbono elemental está alrededor de la temperatura ambiente. En otra forma de realización, la presión de reacción para producir el material de carbono elemental es de alrededor de 0,13 hPa (0,1 torr) a alrededor de 5066 hPa (5 atmósferas). En otra forma de realización, la presión de reacción para producir el material de carbono elemental es de alrededor de 960 hPa (720 torr) a alrededor de 1067 hPa (800 torr).

En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino o un carburo de metal de transición intermedio. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es un metanuro, un acetiluro, o un sesquicarburo. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio.

Otro aspecto proporciona una composición de material de carbono elemental (i) preparada por los métodos descritos y/o reivindicados en el presente documento; y/o (ii) caracterizada como se describe y/o se reivindica en el presente documento. El material de carbono elemental puede estar en una forma no purificada, una forma parcialmente purificada, una forma purificada, una forma procesada, una forma dopada y/o una forma reaccionada.

En una forma de realización, el material de carbono elemental es más del 50% de carbono hibridado de forma sp^2 . En otra forma de realización, el material de carbono elemental es más del 50% de carbono hibridado de forma sp^3 . En otra forma de realización, el material de carbono elemental es más de 90% carbono.

En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende estructuras bidimensionales similares a placas. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende estructuras bidimensionales similares a placas apiladas una encima de otra. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende estructuras de grafeno. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende estructuras de grafito. En otra forma de realización, en donde el material de carbono elemental comprende estructuras tridimensionales. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende diamante. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende estructuras de diamante y/o estructuras de tipo diamante. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende al menos una pieza que tiene una dimensión lateral de al menos un milímetro, al menos un centímetro. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende al menos una pieza que tiene un volumen de al menos un milímetro cúbico, o al menos un centímetro cúbico.

También se proporciona en el presente documento una o más composiciones que comprenden las composiciones de material de carbono elemental descritas en el presente documento. Por ejemplo, el material de carbono elemental se puede mezclar con uno o más ingredientes diferentes.

También se proporcionan en el presente documento uno o más dispositivos, aparatos o sistemas que comprenden las composiciones descritas en el presente documento, tales como, por ejemplo, un dispositivo de batería, un dispositivo electrónico o un dispositivo de filtración. Otras formas de realización incluyen la producción y el uso de tales dispositivos, aparatos y sistemas.

Al menos algunas ventajas de al menos algunas formas de realización descritas y/o reivindicadas en la presente invención incluyen, por ejemplo, (i) un proceso de reacción a temperatura ambiente y/o a presión normal para formar materiales de carbono elemental de

alta pureza con un contenido de carbono muy alto; (ii) relación costo-efectividad; (iii) respeto al medio ambiente; y/o (iv) capacidad para controlar la naturaleza del producto de material de carbono elemental de manera versátil.

Más particularmente, una de las ventajas más importantes de al menos algunas de las formas de realización es la capacidad de producir una serie de diferentes productos de reacción de material de carbono elemental en diferentes formas. Por lo tanto, la tecnología puede producir numerosos procesos con muchos productos finales de valor añadido. Además, debido a los estados físicos en que se produce la reacción (estado líquido y estado sólido), esto permite la producción de los diversos alótropos de material de carbono elemental con un nivel de calidad superior que cualquiera de las tecnologías de producción de carbono elemental competidoras.

Otra ventaja importante para al menos algunas formas de realización es la escalabilidad. Por ejemplo, el mecanismo de reacción electroquímica y galvánica para oxidar los carburos para obtener diversos alótropos y formas de materiales de carbono elemental es muy escalable, lo que significa que se puede aumentar el tamaño de la tecnología sin tener que hacer grandes rediseños. Típicamente, los principales obstáculos que conlleva el aumento de la escala de un proceso son las limitaciones físicas del equipo en las condiciones y gradientes (por ejemplo, temperatura, concentración, etc.) extremos que se generan dentro de los equipos más grandes a medida que aumenta la escala. Sin embargo, en la mayoría de las formas de realización descritas y reivindicadas en el presente documento, no existen condiciones extremas en estos procesos. Por ejemplo, preferentemente, el proceso se hace funcionar a, o cerca de, la temperatura ambiente y la presión atmosférica, de manera que las limitaciones del equipo en condiciones extremas no es algo que genere preocupación. Además, otras ventajas se describen y se hacen evidentes en esta solicitud.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las figuras proporcionan una mayor descripción de las formas de realización representativas que incluyen muchos ejemplos de trabajo.

La FIG. 1 es un gráfico que proporciona las entalpías de formación de varios alótropos de carbono.

La FIG. 2 es un diagrama esquemático de un sistema electroquímico representativo (en este caso galvánico) de acuerdo con una forma de realización de la invención.

La FIG. 3 es un diagrama de un sistema electroquímico representativo (en este caso, galvánico) de acuerdo a una forma de realización de la invención que muestra una fuente de corriente continua (CC) y una resistencia variable (es decir, un ejemplo de fuente externa de voltaje).

La FIG. 4 muestra un dibujo esquemático del aparato en el que una membrana de intercambio iónico está por debajo de las dos celdas.

La FIG. 5 muestra un dibujo esquemático del aparato en el que se utiliza una membrana de intercambio iónico y también un electrodo de referencia (Ag/AgCl).

La FIG. 6 muestra los datos de SEM para el material de carbono elemental preparado mediante un método térmico comparativo (solicitud norteamericana N° 14/213533 y solicitud PCT PCT/US2014/028755, barra de escala 200 micrones). Es observable la presencia de una pieza relativamente grande.

La FIG. 7 muestra datos de SEM adicionales para material de carbono elemental preparado mediante un método térmico comparativo (solicitud de patente norteamericana N° 14/213533 y solicitud de patente PCT/US2014/028755, barra de escala 200 micrones).

La FIG. 8 es una imagen de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) que muestra un producto de reacción de material de carbono elemental a escala de material a granel (Ejemplo 1, zinc). La barra de escala es de 50 micrones.

La FIG. 9 es una imagen de SEM que muestra las estructuras similares a placas encontradas en el producto de reacción de material de carbono elemental (Ejemplo 1, zinc). La barra de escala es de cinco micrones.

La FIG. 10 es una imagen de SEM que muestra las estructuras similares a placas encontradas en el producto de reacción de material de carbono elemental (Ejemplo 1, zinc). La barra de escala es de dos micrones.

La FIG. 11 es una imagen de SEM que muestra las estructuras similares a placas encontradas en el producto de reacción de material de carbono elemental (Ejemplo 1, zinc). La barra de escala es de cinco micrones.

La FIG. 12 es una imagen de SEM que muestra el producto de reacción de carbono a escala de material a granel (Ejemplo 2: estaño). La barra de escala es de 100 micrones.

La FIG. 13 es una imagen de SEM que muestra el producto de reacción de material de carbono elemental (Ejemplo 2: estaño). La barra de escala es de 20 micrones.

La FIG. 14 es una imagen de SEM que muestra los cristales tridimensionales de material de carbono elemental (Ejemplo 2: estaño). La barra de escala es de diez micrones.

La FIG. 15 es una imagen de SEM que muestra una partícula tridimensional de material de carbono elemental (Ejemplo 2: estaño). La barra de escala es de 10 micrones.

La FIG. 16 es una imagen de SEM que muestra la región superior de la partícula tridimensional de material de carbono elemental (Ejemplo 2: estaño). La barra de escala es de 3 micrones.

La FIG. 17 es una imagen fotográfica de un sistema electroquímico representativo a escala de laboratorio relativamente pequeño (Ejemplos 1 y 2).

La FIG. 18 muestra una fotografía de un aparato a escala de laboratorio modificado similar al aparato de la FIG. 17 pero adaptado con una membrana de intercambio iónico.

La FIG. 19 es un diagrama de un sistema electroquímico representativo, relativamente más grande, comparado con el de las FIGS. 17 y 18 (Ejemplos 3 y 4).

La FIG. 20 es una imagen fotográfica de un sistema electroquímico representativo a escala de laboratorio más grande, que muestra las dos celdas (Ejemplos 3 y 4).

La FIG. 21 es una imagen fotográfica de una celda de carburo representativa de acuerdo con una forma de realización de la invención (Ejemplos 3 y 4).

La FIG. 22 es una imagen fotográfica de una celda de zinc representativa de acuerdo con una forma de realización de la invención (Ejemplos 3 y 4).

La FIG. 23 es una imagen fotográfica de un puente salino representativo que conecta las celdas de carburo y de zinc de acuerdo con una forma de realización de la invención (Ejemplos 3 y 4).

La FIG. 24 muestra los datos SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 3 (barra de escala 10 micrones).

La FIG. 25 muestra datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 3 (barra de escala 20 micrones).

La FIG. 26 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 3 (barra de escala 50 micrones).

La FIG. 27 muestra datos de espectros Raman (ocho trazos) para el material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 3.

La FIG. 28 muestra datos SEM del material de carbono elemental preparado en el ejemplo 4 (barra de escala 20 micrones).

La FIG. 29 muestra datos adicionales de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 4 (barra de escala 20 micrones).

La FIG. 30 muestra datos de EDAX para el material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 4.

La FIG. 31 muestra datos de espectros Raman para el material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 4.

La FIG. 32 es una imagen de SEM que muestra más del material de carbono elemental del Ejemplo 4 (barra de escala, 50 micrones).

La FIG. 33 muestra una comparación entre una pieza grande de material de carbono elemental del Ejemplo 5 (33 a la izquierda) con un producto de grafeno comercial que tiene piezas relativamente más pequeñas (33 a la derecha), cada imagen con una barra de escala de 200 micrones.

La FIG. 34 es una imagen de SEM que muestra una vista superior de una pieza grande de producto de carbono (Ejemplo 5, Muestra C) (barra de escala, 200 micrones).

La FIG. 35 es una imagen de SEM que muestra la Muestra C con una vista en perspectiva (Ejemplo 5, barra de escala de 200 micrones).

La FIG. 36 es un espectro Raman (cuatro trazos) para la Muestra C (Ejemplo 5).

La FIG. 37 es una imagen de SEM que muestra la muestra C (Ejemplo 5) y la morfología del material entre las grietas (barra de escala, 40 micrones).

La FIG. 38 muestra una micrografía óptica de la vista superior de la Muestra C (Ejemplo 5, barra de escala de 390 micrones).

La FIG. 39 muestra una micrografía óptica de vista en perspectiva del borde de la Muestra C (Ejemplo 5, barra de escala de 240 micrones).

La FIG. 40 es una imagen de SEM que muestra la Muestra C (Ejemplo 5, barra de escala, 30 micrones).

La FIG. 41 es una imagen de SEM que muestra la Muestra C, una vista ampliada de la FIG. 40 (barra de escala, 5 micrones).

La FIG. 42 muestra una comparación de material de carbono elemental preparado por un método térmico comparativo (42 a la izquierda; solicitud norteamericana N° 14/213533 y la solicitud PCT PCT/US2014/028755) con una pieza grande de material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 5 (42 a la derecha), cada imagen con una barra de escala de 200 micrones.

La FIG. 43 muestra una comparación del material de carbono elemental preparado por un método térmico comparativo (43 a la izquierda; solicitud norteamericana N° 14/213533 y solicitud PCT PCT/US2014/028755) con una pieza grande de material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 5 (43 a la derecha), cada imagen con una barra de escala de 30 micrones.

La FIG. 44 muestra una comparación del material de carbono elemental preparado por un método térmico comparativo (44 a la izquierda; solicitud norteamericana N° 14/213533 y la solicitud PCT PCT/US2014/028755) con una pieza grande de material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 5 (44 a la derecha), cada imagen con una barra de escala de 5 micrones.

La FIG. 45 muestra una comparación de espectros Raman para el material de carbono elemental preparado por un método térmico comparativo (45 a la izquierda, solicitud norteamericana N° 14/213533 y solicitud PCT PCT/US2014/02875545A) con espectros Raman para una gran pieza de material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 5 (45 a la derecha).

La FIG. 46 es una primera imagen de SEM que muestra el producto de material de carbono elemental en el Ejemplo 6 con el uso de un potenciostato, Muestra D (barra de escala de 10 micrones).

La FIG. 47 es una imagen de SEM que muestra el producto de material de carbono elemental en el Ejemplo 6 con el uso de un potenciostato, Muestra D (barra de escala de 5 micrones).

La FIG. 48 es una imagen de SEM que muestra el producto de material de carbono elemental en el Ejemplo 6 con el uso de un potenciostato, Muestra D (barra de escala de 50 micrones).

La FIG. 49 muestra dos imágenes de SEM que muestran el producto de material de carbono elemental en el Ejemplo 6 con el uso de un potenciostato, Muestra D (49 a la izquierda, barra de escala de 50 micrones; 49 a la derecha, barra de escala de 10 micrones).

La FIG. 50 muestra dos imágenes de SEM que muestran el producto de material de carbono elemental en el Ejemplo 6 con el uso de un potenciostato, Muestra D (50 a la izquierda, barra de escala de 10 micrones; 50 a la derecha, barra de escala de 10 micrones).

La FIG. 51 es una imagen de SEM que muestra el producto de material de carbono elemental en el Ejemplo 6 con el uso de un potenciostato, Muestra D (barra de escala de 10 micrones).

La FIG. 52 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 6 (barra de escala de 100 micrones).

La FIG. 53 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 6 (barra de escala de 30 micrones).

La FIG. 54 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 6 (barra de escala de 10 micrones).

La FIG. 55 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 6 (barra de escala de 100 micrones).

La FIG. 56 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 6 (barra de escala de 20 micrones).

La FIG. 57 muestra datos de espectros Raman (siete trazos) para el material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 6.

La FIG. 58 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 8 (barra de escala, 50 micrones).

La FIG. 59 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 8 (barra de escala, 10 micrones).

La FIG. 60 muestra Datos de espectros Raman del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 8.

La FIG. 61 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 9 (barra de escala, 5 micrones).

La FIG. 62 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 9 (barra de escala, 10 micrones).

La FIG. 63 muestra datos de espectros Raman del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 9.

La FIG. 64 muestra datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 10 (barra de escala, 200 micrones).

La FIG. 65 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 10 (barra de escala, 30 micrones).

La FIG. 66 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 10 (barra de escala, 10 micrones).

La FIG. 67 muestra los espectros Raman para el Ejemplo 10.

La FIG. 68 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 11 (barra de escala, 10 micrones).

La FIG. 69 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 11 (barra de escala, 40 micrones).

La FIG. 70 muestra los datos de SEM del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 11 (barra de escala, 30 micrones).

La FIG. 71 muestra Datos de espectros Raman del material de carbono elemental preparado en el Ejemplo 11.

DESCRIPCIÓN DETALLADA.

I. INTRODUCCIÓN

Los diversos aspectos y reivindicaciones resumidas anteriormente y que se reivindican a continuación, se describen con más detalle en lo que sigue incluyendo el uso de ejemplos de trabajo.

Las referencias citadas en este documento se incorporan por referencia.

Las prioridades correspondientes a las solicitudes provisionales norteamericanas N° de Serie 62/066456 presentada el 21 de Octubre de 2014 y N° de Serie 62/174760 presentada el 12 de junio de 2015 se incorporan cada una aquí por referencia en su totalidad, incluyendo sus resúmenes, descripciones detalladas, ejemplos de trabajo, y figuras.

La solicitud norteamericana N° 14/213533, presentada el 14 de marzo de 2014 y publicada como 2014/0271441, describe un método de producción de carbono a partir de carburo y sales metálicas fundidas en un proceso térmico pero a temperatura relativamente baja en comparación con los procesos de la técnica anterior. La solicitud PCT PCT/US2014/028755, presentada el 14 de marzo 2014 y publicada como WO 2014/144374, describe también un método de producción de carbono a partir de carburo y sales metálicas fundidas en un proceso térmico pero a una temperatura relativamente baja. También se describen las etapas de proceso para purificar y tratar el material de carbono elemental. Las FIGS. 6 y 7 muestran ejemplos de materiales de carbono elemental preparados mediante estos métodos.

Además, las expresiones de transición “que comprende”, “que consiste esencialmente en” y “que consiste en” usadas en las reivindicaciones, se pueden utilizar para describir y/o reivindicar las diversas formas de realización descritas en el presente documento. En el presente documento se describen las características básicas y novedosas de la invención.

En pocas palabras, las formas de realización de las presentes invenciones proporcionan, entre otras cosas, los métodos para hacer reaccionar carburos para producir material de carbono elemental y alótropos de carbono.

En algunas formas de realización de las presentes invenciones, se varía, cambia o altera un voltaje en una celda, en la que una de las celdas contiene un electrodo de carburo, para cambiar la naturaleza de los materiales de carbono elemental que se forman por la

oxidación de aniones de carburo. Se puede variar, cambiar, o alterar el voltaje en una celda, en la que una de las celdas es un carburo, para cambiar la naturaleza de los materiales de carbono que se forman por la oxidación de aniones acetiluro, aniones metanuro, y/o aniones sesquicarburo. En algunas formas de realización, los alótropos de carbono producidos por el proceso se controlan mediante el control del voltaje entre las celdas, en donde una de las celdas es un carburo.

Para obtener más antecedentes de las invenciones reivindicadas en la presente, la FIG. 1 es un diagrama que proporciona las entalpías de formación de formas y alótropos de carbono preparados a partir de un reactivo de carburo. La FIG. 1 proporciona las entalpías $DH_{\text{(formación)}}$ en orden descendente en donde cuanto menor es el valor de $DH_{\text{(formación)}}$ es más estable es el estado de carbono, el grafito está en el estado más estable. Las fuentes para la FIG. 1 son un WebBook NIST, el libro de texto *Elements of Physical Chemistry* (Peter Atkins), and Cherkasov, Nikolay B. et al., *Carbon*, vol. 36, p. 324-329.

II. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

Un primer aspecto de un método de producción, es un método que comprende proporcionar al menos un compuesto químico de carburo sólido y reducir un catión metálico con el uso del compuesto químico de carburo sólido. La reducción puede ser resultado de una reacción galvánica espontánea con la aplicación opcional de un voltaje externo. Alternativamente, la reducción se puede llevar a cabo con una reacción no espontánea con la aplicación de un voltaje externo.

Un segundo aspecto de un método de producción prevé un método que comprende: producir material de carbono elemental a partir de la oxidación de carburo para formar al menos un compuesto químico de carburo en al menos un ánodo de un aparato de celda electroquímica. Los aparatos que se puede usar para llevar a cabo este método se describen adicionalmente en, por ejemplo, la parte III de la presente solicitud (véase también, por ejemplo, los Esquemas en las FIGS. 2-5 y 19). Además, se describen estructuras de electrodos de carburo que se pueden usar adicionalmente para llevar a cabo este método en,

por ejemplo, la parte IV de esta solicitud (incluyendo métodos de uso de los electrodos de carburo).

Aún más, un tercer aspecto de un método de producción es el de un método que comprende: producir material de carbono elemental a partir de la oxidación de carburo para formar al menos un compuesto químico de carburo que está en contacto con una solución que comprende al menos un solvente orgánico y al menos una sal disuelta que comprende al menos un catión metálico que es reducido.

Finalmente, los productos de reacción de materiales de carbono elemental que se pueden formar a partir de estos métodos, se describen con más detalle en la Parte V de esta solicitud.

El método de producción se puede basar en un aparato de celad electroquímica que puede ser galvánica (reacción espontánea) o electrolítica (reacción no espontánea). Preferentemente, el método hace uso de una reacción galvánica usando un aparato de celda galvánica. Preferentemente, la reacción es una reacción redox espontánea. En la técnica se conoce generalmente una reacción galvánica como una reacción redox espontánea en la que un grupo molecular se oxida y otro grupo molecular se reduce. Los grupos moleculares se conectan eléctricamente para permitir que la corriente fluya y la reacción redox se produzca. Para medir el voltaje y el flujo de corriente de dicha reacción se puede usar un multímetro. No se necesita un potencial eléctrico externo para inducir la reacción espontánea en una reacción galvánica. Sin embargo, se puede usar un potencial eléctrico externo para controlar o modificar la reacción galvánica, reacción que aún sigue denominándose una “reacción galvánica” o una “reacción espontánea”. Se puede regular la descarga del flujo de corriente. Es materia conocida en la técnica que una reacción galvánica puede ser una fuente de potencia, voltaje, y corriente, y estas reacciones se pueden usar para alimentar de energía otros sistemas y cargas.

Los elementos de un método que utiliza una reacción galvánica son conocidos y se describen más adelante. Incluyen, por ejemplo, al menos un ánodo, al menos un cátodo, y las conexiones entre el ánodo y el cátodo para permitir el flujo de corriente y forman un circuito. Las conexiones pueden proporcionar un flujo de corriente de electrones o

iones. Para medir el flujo de potencial y de corriente se pueden usar, por ejemplo, cables y dispositivos. Se puede activar el flujo iónico con el uso de puentes salinos o membranas de intercambio de iones. El puente salino o la membrana de intercambio iónico pueden tener una geometría y longitud que ayuden a determinar la velocidad de la reacción redox. Para completar el circuito, el transporte del grupo molecular cargado apropiadamente, un anión, se puede realizar mediante el puente salino o la membrana de intercambio iónico. Por ejemplo, en una forma de realización, un catión como, por ejemplo, un catión de zinc disuelto en la solución en la celda de metal no puede migrar o transferirse a través de la membrana de intercambio iónico. Sin embargo, el anión (por ejemplo, Cl^-) es capaz de difundirse a través de la membrana y hacia la celda de carburo. En una forma de realización, el puente salino se sustituye con, o se usa con, o comprende, una membrana de intercambio iónico. En cualquier caso, tanto el puente salino como la membrana de intercambio iónico se pueden adaptar para evitar ser una etapa limitante de la velocidad (“cuello de botella”) del proceso y para que puedan dejar pasar tanta carga como sea posible.

También son conocidos los elementos de un método que utiliza una reacción electrolítica.

En una forma de realización, el aparato de celda electroquímica (por ejemplo, celda galvánica) comprende además al menos un cátodo que puede ser un cátodo metálico. Se pueden usar mezclas de metales.

El cátodo se puede usar en conjunto con una solución que comprende una sal disuelta que incluye un catión metálico y un anión. En principio, en el caso de un cátodo que emplea este método se puede usar cualquier combinación ión/metál en la que el ion se puede reducir al metal. Más específicamente, en principio se puede usar cualquier metal elemental sumergido en una solución que contiene iones de ese metal, donde los iones pueden ser reducidos a su estado elemental a fin de facilitar la oxidación de los iones carburo a carbono elemental. Los ejemplos incluyen metal de zinc en una solución de iones de zinc, metal de estaño en una solución de iones estañosos, metal de plata en una solución de iones de plata, y metal de hierro en una solución de iones ferrosos. Al seleccionar el cátodo, se pueden tomar en cuenta consideraciones prácticas. Por ejemplo, se pueden considerar cuestiones como la corrosión del cátodo metálico. Otros factores a considerar incluyen, por ejemplo, las

características del solvente y la solución global y cómo interactuarían con los diferentes componentes del sistema de reacción. También podría ser un problema la solubilidad de las diversas sales metálicas en los diferentes solventes o combinaciones de solventes.

En una forma de realización, el aparato de celda electroquímica (por ejemplo, celda galvánica) comprende además al menos un cátodo metálico, en donde el cátodo es un cátodo metálico de zinc, estaño, hierro (incluya acero), cobre, o plata. En otra forma de realización, el aparato de celda electroquímica (por ejemplo, celda galvánica) comprende además al menos un cátodo metálico, en donde el cátodo es un cátodo metálico de zinc o estaño.

En una forma de realización, el ánodo del aparato de celda galvánica se pone en contacto con al menos una primera solución que comprende al menos un primer solvente y al menos una primera sal y un cátodo del aparato de celda galvánica también se pone en contacto con al menos una segunda solución que comprende al menos un segundo solvente y al menos una segunda sal. La combinación de solvente y sal, tanto en el lado del ánodo como del cátodo de la celda, debe proporcionar suficiente conductividad iónica para que se pueda desarrollar el proceso. En el caso del primer y segundo solventes, también se puede tomar en cuenta la viscosidad del solvente para su selección. En el caso del primer y segundo solventes, el solvente puede ser, por ejemplo, un solvente orgánico polar tal como un alcohol, como por ejemplo, metanol o etanol, o un éter tal como tetrahidrofurano, o un solvente aprótico tal como DMSO o NMP. Ejemplos de solventes incluyen N-metil pirrolidona, dimetilformamida, acetona, tetrahidrofurano, piridina, acetonitrilo, metanol, etanol, tetrametilurea, y/o diclorobenceno. Se pueden usar mezclas de solventes. En general, se evita la presencia de agua en el solvente y éstos pueden ser secados. En algunos casos, se puede producir una reacción lenta entre el solvente y el compuesto químico de carburo. Por ejemplo, el metanol puede reaccionar con carburo de calcio para formar metóxido de calcio. Típicamente, el aparato de reacción debe ser relativamente inerte al solvente de modo que se minimicen o eviten las reacciones secundarias.

Las sales para los lados catódico y anódico de la celda se pueden seleccionar de manera de proporcionar el catión o el anión que permitan el buen desarrollo de la reacción. Por ejemplo, el metal catódico que se reduce puede ser utilizado en conjunto con una sal que tiene como catión al metal oxidado. El anión de la sal puede ser un haluro tal

como fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro. Sin embargo, el fluoruro puede causar un alto calor de reacción que puede generar problemas, por tanto se debería evitar el uso de sales de fluoruro. Las sales de cloruro son generalmente las sales preferidas. Ejemplos de sales incluyen cloruro de zinc, cloruro de calcio, cloruro estañoso, cloruro ferroso, cloruro cúprico, cloruro de plata, cloruro de aluminio, cloruro de litio, fluoruro de calcio, fluoruro estañoso, fluoruro de aluminio y fluoruro de litio.

Un factor importante es también que el catión de carburo debe formar una sal soluble con el anión de la celda catódica. En algunos casos, esto puede no ser posible tal como sucede con algunas sales de sulfato que incluyen sulfato de calcio.

En una forma de realización, el aparato de celda galvánica comprende además al menos un puente salino y/o al menos una membrana de intercambio iónico. Las membranas de intercambio iónico son conocidas en la técnica y normalmente están hechas de un material polimérico unido a grupos de iones cargados. Las membranas de intercambio aniónico contienen grupos catiónicos fijos junto con aniones móviles; lo que permite el paso de los aniones y el bloqueo de los cationes. Las membranas de intercambio catiónico contienen grupos aniónicos fijos junto con cationes móviles; lo que permiten el paso de los cationes y el bloqueo de los aniones. Véase, por ejemplo, Y. Tanaka, *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., 2015. En el presente documento, el uso de membranas de intercambio iónico puede ayudar a prevenir la formación de productos secundarios no deseados y la migración de materiales no deseados de una celda a la otra celda.

En una forma de realización, se toman medidas para que la reacción se lleva a cabo bajo condiciones anhidras. La humedad puede ser excluida en la medida que se necesite. Además, se pueden usar gases inertes, tal como argón o nitrógeno.

El tiempo de reacción se puede adaptar según sean las necesidades. El tiempo de reacción puede ser, por ejemplo, un minuto a 30 días, o un día a 20 días.

En una forma de realización, la producción de carbono se lleva a cabo sin el uso de una fuente externa de voltaje. En esta forma de realización el flujo de corriente de la reacción espontánea no está controlado por voltaje externo.

Sin embargo, en otra forma de realización el aparato de celda galvánica comprende una fuente externa de voltaje que se utiliza para regular la reacción de oxidación, y en otra forma de realización, la producción de carbono se lleva a cabo con el uso de una fuente externa de voltaje para regular la reacción de oxidación. Esto también puede ser llamado una forma de realización “de corriente forzada”. La aplicación de una fuente externa de voltaje permite controlar el voltaje a lo largo del tiempo utilizando una curva de voltaje controlado a lo largo del tiempo, incluyendo, por ejemplo, una curva escalonada. Se pueden usar regímenes constantes de voltaje y/o corriente. El voltaje se puede aumentar o disminuir a lo largo del tiempo. La velocidad de reacción se puede controlar y aumentar usando el voltaje externo. Por ejemplo, la velocidad de reacción (flujo de corriente en amperaje) podría incrementarse al menos diez veces, o al menos veinte veces, o al menos cincuenta veces, o al menos 100 veces, o al menos 250 veces, por ejemplo, con la aplicación de voltaje externo en comparación con los casos en que no hay aplicación de voltaje externo. El nivel de voltaje externo se puede determinar de acuerdo con el sistema específico. Se desea evitar la ocurrencia de reacciones secundarias. A menudo se desea aumentar la velocidad de reacción. El voltaje puede ser, por ejemplo, 0 V a 40 V, o 0 V a 30 V, o 0 V a 20 V, o 10 V a 20 V. Como es de conocimiento general en la técnica, la fuente externa de voltaje puede ser aplicada mediante el uso de un potencióstato.

En una forma de realización, el aparato de celda electroquímica es un aparato de celda electrolítica. Aquí, la reacción no es espontánea, y se necesita aplicar y se aplica un voltaje externo para conducir la reacción. Un ejemplo es la producción de litio o de sodio.

Compuesto Químico de Carburo como Material de Partida

Los compuestos químicos carburo o “carburos” son conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, Cotton & Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., 1980, pages 361-363. Este texto clasifica los tipos de carburos como carburos salinos, carburos intersticiales, y carburos covalentes.

Los compuestos químicos de carburo conocidos incluyen, por ejemplo, carburo de aluminio, arsénico, berilio, boro, calcio, cromo (en cinco razones de Cr:C diferentes), cobalto, hafnio, hierro (en siete razones de Fe:C diferentes), lantano, manganeso (en dos razones de Mn:C diferentes), magnesio (en dos razones de Mg:C diferentes), molibdeno (en tres razones de Mo:C diferentes), níquel (en dos razones de Ni:C diferentes), niobio (en dos razones de Nb:C diferentes), plutonio (en dos razones de Pu:C diferentes), fósforo, escandio, silicio, tántalo (en dos razones de Ta:C diferentes), torio (en dos razones de Th:C diferentes), titanio, tungsteno (en dos razones de W:C diferentes), uranio (en dos razones de U:C diferentes), vanadio (en dos razones de V:C diferentes), y circonio. Asimismo, un carburo se puede formar con dos metales diferentes, tales como carburo de tungsteno cobalto.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino o un carburo de metal de transición intermedio. Más particularmente, en una forma de realización el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo es una metanuro, un acetiluro, o un sesquicarburo.

Los metanuros reaccionan con el agua para producir metano. El metano es un átomo de carbono unido a cuatro átomos de hidrógeno con una hibridación sp^3 . Dos ejemplos de metanuros son carburo de aluminio (Al_4C_3) y carburo de berilio (Be_2C). Los acetiluros son sales del anión acetiluro C_2^{2-} y también presentan un triple enlace entre los dos átomos de carbono. El carbono con una unión triple tiene una hibridación sp^1 y dos ejemplos de acetiluros son carburo de sodio (Na_2C_2) y carburo de calcio (CaC_2). Los sesquicarburos contienen el anión poliatómico C_3^{4-} y contiene átomos de carbono con una hibridación sp^1 . Dos ejemplos de sesquicarburos son carburo de magnesio (Mg_2C_3) y carburo de litio (Li_4C_3).

Los sesquicarburos se usan especialmente en la preparación de carbono hibridado de forma sp^1 . En el laboratorio, se puede producir Mg_2C_3 mediante el burbujeo de metano a través de metal de magnesio fundido bajo una atmósfera de argón inerte a más de $750^\circ C$. Otros candidatos viables también pueden ser otros hidrocarburos, tal como el pentano. Cabe hacer notar que la reacción magnesio fundido (Mg) es otra área de la química donde se ha realizado poca investigación. La investigación de las reacciones de Mg fundido se han visto

limitadas por los peligros asociados con el Mg fundido, especialmente con el hecho de que el proceso también genera gas hidrógeno. Pero aún así, se puede utilizar un proceso muy similar a la síntesis de sesquicarburo magnesio para convertir metano directamente en carbono en forma de grafito y gas hidrógeno. El metano se puede burbujear a través de una solución fundida de Mg y sal cloruro de magnesio. Cuando se calienta a una temperatura de más de 750°C bajo una atmósfera de argón, el metal de Mg elemental y MgCl_2 se funden para formar una solución líquida. De forma similar a la síntesis sesquicarburo de Mg, el metano se hace burbujear a través de la solución para producir ya sea MgC_2 (carburo de magnesio) o Mg_2C_3 y gas hidrógeno, que puede ser colectado como un producto de valor añadido. Luego, el carburo reacciona con la sal metálica en base a la química original de la reacción de carburo para producir carbono. El Mg_2C_3 y MgCl_2 se convierten en carbono elemental en forma de grafito, metal de Mg elemental y MgCl_2 , el que permanecería como parte de la solución líquida. Por lo tanto, el metal de Mg y la sal MgCl_2 permanecerían sin cambios durante todo el proceso global, mientras que el metano se convierte en carbono puro y gas hidrógeno.

En formas de realización particulares, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio, carburo de aluminio, carburo de sodio, carburo de magnesio, carburo de litio, carburo de berilio, carburo de hierro, carburo de cobre, y carburo de cromo. El carburo de sodio tiene la ventaja de ser más ligero.

En otras formas de realización más particulares, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio.

En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene suficiente conductividad electrónica para funcionar como un ánodo o funcionar en un ánodo. La conductividad de los diferentes carburos puede variar dependiendo de factores tales como la pureza y la temperatura. Sin embargo, en el caso de una aplicación en particular, un experto en la técnica puede determinar si hay suficiente conductividad electrónica y cómo adaptar la conductividad de acuerdo con las necesidades. Por ejemplo, el compuesto químico de carburo puede tener una conductividad electrónica de al menos 10^{-8} S/cm, o al menos 10^{-7} S/cm, o al menos 10^{-6} S/cm, o al menos 10^{-5} S/cm, o al menos 10^{-4} S/cm, o al menos 10^{-3} S/cm, o al menos 10^{-2} S/cm, o al menos 10^{-1} S/cm, o al menos 10^0 S/cm. La conductividad

electrónica del carburo de calcio proporciona un punto de referencia útil para determinar cuál es la conductividad suficiente. No hay un límite superior específico excepto por los límites previstos por la naturaleza en el caso de cada carburo en particular.

También se puede variar la forma del compuesto químico de carburo. Por ejemplo, se puede utilizar en forma de partículas o se puede utilizar en la forma de un material monolítico. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales. En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales que tienen un tamaño de menos de un centímetro. La granulometría de las partículas puede ser controlada.

El compuesto químico de carburo se puede utilizar en composiciones y se puede mezclar con otros ingredientes tales como adhesivos o agentes conductores, en la medida en que se pueda lograr la reacción deseada. En alguna forma de realización, se puede utilizar más de un compuesto químico de carburo.

Para mantener las piezas o partículas de carburo juntas, se puede utilizar un adhesivo conductor de electrones. Esto puede, por ejemplo, aumentar el área superficial del carburo que está en contacto directo con una superficie conductora. Los adhesivos conductores de electrones también se pueden seleccionar como una manera de producir materiales compuestos donde se pueden utilizar las propiedades conductoras y otras características del adhesivo para cambiar las características del material de carbono elemental que se produce. Ejemplos de adhesivos conductores de electrones incluyen polímeros conjugados en forma dopada o no dopada, tal como un politiofeno o una polianilina.

En una forma de realización, el carburo no es carburo de silicio.

En el presente documento se entrega una descripción más detallada de los carburos en lo relacionado con el aparato y la estructura de electrodo de carburo.

Temperatura y Presión

En la reacción para formar carbono se pueden utilizar temperaturas relativamente bajas, incluyendo temperatura ambiente. Por ejemplo, la temperatura puede ser de alrededor

de -50°C a alrededor de 100°C, o alrededor de 10°C a alrededor de 90°C, o alrededor de 0°C a alrededor de 50°C, o alrededor de 15°C a alrededor de 50°C. La temperatura puede ser, por ejemplo, alrededor de 20°C a alrededor de 30°C, o alrededor de 23°C, 24°C, o 25°C. En algunas formas de realización sería deseable, dentro de lo posible, evitar el costo que implican los elementos de refrigeración, calefacción y control de temperatura. En algunas formas de realización, sería deseable realizar la reacción en condiciones tan cercanas a las condiciones ambientales como sea posible. Como se conoce en la técnica, en una operación de producción de mayor tamaño, el exceso de calor de un punto de operación puede ser transferido a otro punto de operación que necesite calor.

En algunas formas de realización, los métodos descritos en el presente documento se llevan a cabo a temperatura ambiente.

La presión puede ser de alrededor de 1013 hPa (1 atmósfera (760 torr)) o presión normal. La presión puede ser, por ejemplo, alrededor de 960 hPa (720 torr) a alrededor de 1067 hPa (800 torr). Alternativamente, la presión puede ser por ejemplo de alrededor de 506,6 hPa (0,5 atmósferas) a alrededor de 5066 hPa (5 atmósferas), o alrededor de 912 hPa (0,9 atmósferas) y alrededor de 1114,6 hPa (1,1 atmósferas). En algunas formas de realización, es deseable, dentro de lo posible, evitar el costo que significa utilizar presiones por debajo o por encima de la presión ambiente atmosférica normal. Se puede usar una presión más alta para controlar el punto de ebullición del solvente. Sin embargo, el equipo debe ser adaptado para sostener presiones altas o bajas.

Una forma de realización preferida es que tanto la temperatura como la presión estén alrededor de las condiciones ambientales de modo que no haya necesidad de usar métodos caros para controlar la temperatura y la presión. Por lo tanto, por ejemplo, la temperatura puede ser de alrededor de 20°C a alrededor de 30°C, o alrededor de 25°C, y la presión puede ser de alrededor de 960 hPa (720 torr) a alrededor de 1067 hPa (800 torr), o alrededor de 1013 hPa (760 torr).

Otros Parámetros del Método

En una forma de realización, se pueden reciclar uno o más materiales utilizados en el proceso. El material se puede purificar como parte del reciclaje. Por ejemplo, el solvente puede ser destilado y recapturado para su uso posterior. Las sales pueden ser recapturadas y reutilizadas.

En otra forma de realización, se puede utilizar el flujo de corriente de un reactor de proceso para producir carbono, lo que funciona como una celda galvánica para ayudar a alimentar de energía a otro reactor de proceso, incluyendo uno utilizado para producir material de carbono elemental, en donde se necesita corriente para ayudar a controlar el voltaje.

El rendimiento porcentual de la reacción para obtener el producto de material de carbono elemental puede ser controlado mediante la cantidad de flujo de corriente y los métodos de aislamiento conocidos en la técnica. El rendimiento porcentual se puede medir con respecto a la cantidad de carbono en el compuesto químico de carburo que se pone en el reactor. En algunos casos, el rendimiento es al menos uno por ciento, o al menos 5%, o al menos 10%, o al menos 20%.

Reacción del Solvente Orgánico para Producir Carbono a partir de Carburo

Se proporciona un tercer aspecto para la producción de material de carbono elemental a temperatura y presión normal, pero sin un aparato electroquímico. Aquí, se proporciona un método que comprende: la producción de material de carbono elemental a partir de la oxidación de carburo en al menos un compuesto químico de carburo (por ejemplo, carburo de calcio) que está en contacto con una solución que comprende al menos un solvente orgánico (por ejemplo, metanol) y al menos una sal disuelta (por ejemplo, cloruro de calcio) que comprende al menos un catión de metal que se reduce. El catión se selecciona de manera que se pueda producir una reacción espontánea en la que el carburo se oxida y el catión metálico se reduce. Sin embargo, en esta forma de realización, no se utiliza el enfoque de sal fundida de la solicitud norteamericana N° de Serie 14/213533 y la solicitud PCT PCT/US2014/028755 ni el enfoque electroquímico descrito en este documento. Más bien, en esta forma de realización, la reacción puede llevarse a cabo en un único recipiente

de reacción y no necesita estar dividido en dos celdas, como ocurre en el caso de la reacción electroquímica.

En esta forma de realización, la temperatura y la presión pueden ser como las que se describen anteriormente. Se pueden utilizar temperatura y presión normales.

El compuesto químico de carburo puede ser como el que se describe en el presente documento utilizando, por ejemplo, carburo de aluminio o carburo de calcio. La selección de las sales, cationes, aniones y también se puede hacer tal como se describe en el presente documento.

Los ejemplos del solvente orgánico incluyen los solventes enumerados en el presente documento para la reacción electroquímica, tal como un alcohol, como por ejemplo metanol o etanol, como se describe en el presente documento. Se necesitan solventes polares que puedan disolver una sal. Se pueden usar solventes próticos. Idealmente, el solvente no reaccionará con el carburo. Alternativamente, sí reacciona con carburo, pero sólo muy lentamente.

El material de carbono elemental producido también se describe en el presente documento.

El tiempo de reacción se puede adaptar según las necesidades.

Se pueden utilizar condiciones de reacción anhidras. Por ejemplo, se puede usar una caja seca para evitar reacciones secundarias con el agua o el oxígeno.

III. APARATO

Otro aspecto proporciona un aparato que se puede utilizar para llevar a cabo los métodos aquí descritos, incluyendo un aparato que comprende al menos una celda electroquímica que comprende: al menos un ánodo que comprende al menos un compuesto químico de carburo, y al menos un cátodo. Este aparato puede ser utilizado para llevar a cabo los métodos descritos y/o reivindicados en el presente documento incluyendo los descritos en la Parte II de esta solicitud. Una vez más, las estructuras del electrodo de carburo que se pueden utilizar en el aparato se describen con más detalle en, por ejemplo, la parte IV de esta

solicitud. Una vez más, los productos de reacción de materiales de carbono elemental se describen con más detalle en la parte V de esta solicitud. Otras formas de realización incluyen los métodos de producción de estos aparatos. Si se desea, se puede utilizar una pluralidad de aparatos en un sistema más grande.

El aparato electroquímico puede ser un aparato de celda galvánica o un aparato de celda electrolítica. Se prefiere la celda galvánica.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino o un carburo de metal de transición intermedio. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es una metanuro, un acetiluro, o una sesquicarburo. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio, carburo de aluminio, carburo de sodio, carburo de magnesio, carburo de litio, carburo de berilio, carburo de hierro, carburo de cobre, y carburo de cromo. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene suficiente conductividad electrónica para funcionar como un ánodo. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene una conductividad electrónica de al menos 10^{-8} S/cm, o al menos 10^{-7} S/cm, o al menos 10^{-6} S/cm, o al menos 10^{-5} S/cm, o al menos 10^{-4} S/cm, o al menos 10^{-3} S/cm, o al menos 10^{-2} S/cm, o al menos 10^{-1} S/cm, o al menos 10^0 S/cm. La conductividad electrónica del carburo de calcio proporciona un punto de referencia útil para determinar cuál es la conductividad suficiente. No hay un límite superior específico excepto por los límites previstos por la naturaleza en el caso de cada carburo en particular.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales que tienen un tamaño de menos de un centímetro.

En otra forma de realización, el compuesto químico de carburo está en la forma de un material entero o un lingote de material.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo se mantiene en un recipiente.

En una forma de realización, el ánodo de aparato de celda galvánica se pone en contacto con una solución que comprende al menos un solvente y al menos una sal.

En una forma de realización, tal como se describe anteriormente, el ánodo del aparato de celda electroquímica se pone en contacto con una solución que comprende al menos un solvente orgánico y al menos una sal disuelta. En una forma de realización, tal como se describe anteriormente, el cátodo del aparato de celda electroquímica se pone en contacto con una solución que comprende al menos un solvente orgánico y al menos una sal disuelta. En una forma de realización, tal como se describe anteriormente, el cátodo del aparato de celda electroquímica es un cátodo metálico. En una forma de realización, el cátodo del aparato de celda electroquímica es un cátodo metálico, donde el metal es zinc, estaño, hierro, cobre, o plata. En una forma de realización, el cátodo del aparato de celda electroquímica es un cátodo metálico, donde el metal es zinc o estaño.

En una forma de realización, el aparato de celda electroquímica comprende una fuente externa de voltaje para regular una reacción de oxidación de carburo en el compuesto químico de carburo. Por ejemplo, se puede utilizar un potencióstato para proporcionar dicho voltaje externo, el que se puede variar.

Esquemas del aparato se proporcionan en las FIGS. 2-5 y 19. Las FIGS. 17 y 18 muestran aparatos reales a menor escala para llevar a cabo las reacciones. Las FIGS. 20-23 muestran un aparato de mayor tamaño y elementos del aparato.

Hay varias mejoras en el reactor en la FIG. 18 con respecto al reactor de la FIG. 17. La primera es que las celdas son ligeramente más grandes, lo que permite un mayor volumen de solvente y dar cabida al volumen ocupado por los electrodos de referencia que se pueden agregar en diversos experimentos. La adición de los puertos en los costados de la celda también es para dar cabida a la adición de varios electrodos y dispositivos de monitorización. Las otras mejoras incluyen el aumento del diámetro de la sal para facilitar la mayor transferencia de iones. Finalmente, el reactor fue diseñado y fabricado en forma de

dos piezas separadas unidas por una abrazadera de vidrio. Esto permite instalar una membrana de intercambio iónico en el puente salino.

En una forma de realización, el aparato está adaptado para llevar a cabo los métodos descritos y/o reivindicados en el presente documento.

IV. ESTRUCTURA DEL ELECTRODO DE CARBURO Y MÉTODOS DE USO

El compuesto químico de carburo se puede utilizar en forma de una estructura de electrodo y adaptarse para su uso en forma de una estructura de electrodo. Por lo tanto, todavía otro aspecto proporciona una estructura de electrodo que comprende al menos un compuesto químico de carburo, en donde opcionalmente el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino; y al menos un elemento conductor de electrones diferente del compuesto químico de carburo. Esta estructura de electrodo se puede usar para llevar a cabo los métodos y para preparar los aparatos descritos y/o reivindicados en el presente documento. Las formas de realización descritas en este documento también incluyen métodos de producción y métodos de uso de la estructura de electrodo de carburo. Se pueden utilizar múltiples estructuras de electrodos como parte de un sistema de electrodos más grande. La forma del electrodo se puede variar de acuerdo a las necesidades. La conductividad del electrodo se puede adaptar de acuerdo a las necesidades. Las propiedades del sólido y la morfología a escala macro, micro y nano, tales como el tamaño y formas de los orificios, porosidad y tamaño de poro, se pueden adaptar de acuerdo con las necesidades.

La estructura de electrodo sólido y el compuesto químico de carburo se pueden poner en contacto con al menos un líquido para que se desarrolle una reacción redox. La estructura de electrodo permite que se desarrolle una reacción del compuesto químico de carburo que no es sólo una reacción superficial sino que puede extenderse a la estructura interna del compuesto químico de carburo. Si bien las presentes invenciones no se están limitadas por la teoría, se cree que la capa de carburo de carbono del compuesto de carbono en la superficie reacciona para formar material de carbono elemental a medida que el catión (por ejemplo, calcio) es transportado lejos del carbono y hacia la solución. Se pueden acumular múltiples capas de carbono. La superficie del carburo puede tener algo de porosidad.

El electrodo de carburo puede ser un electrodo (ánodo) en la que la reacción química puede ocurrir dentro del electrodo en lugar de sólo en la superficie. El material del electrodo en sí (por ejemplo, carburo de calcio) se consume en la reacción en la que el ion de calcio se disuelve en la solución y queda el material de carbono elemental.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino o un carburo de metal de transición intermedio. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es un carburo tipo salino. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es una metanuro, un acetiluro, o una sesquicarburo.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio, carburo de aluminio, carburo de sodio, carburo de magnesio, carburo de litio, carburo de berilio, carburo de hierro, carburo de cobre, carburo de cromo, y el carburo de cromo. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio, carburo de aluminio, carburo de sodio, carburo de magnesio, carburo de litio, o carburo de berilio. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es carburo de calcio o carburo de aluminio. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene suficiente conductividad electrónica para funcionar como un ánodo. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo tiene una conductividad electrónica de al menos 10^{-8} S/cm, o al menos 10^{-7} S/cm, o al menos 10^{-6} S/cm, o al menos 10^{-5} S/cm, o al menos 10^{-4} S/cm, o al menos 10^{-3} S/cm, o al menos 10^{-2} S/cm, o al menos 10^{-1} S/cm, o al menos 10^0 S/cm. No hay un límite superior específico excepto por los límites previstos por la naturaleza en el caso de cada carburo en particular. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es un sólido que está unido de forma iónica.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo está en forma de partículas o piezas individuales que tienen un tamaño de menos de un centímetro. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es producido en una forma tal que permite proporcionar una gran extensión o una máxima extensión de área superficial. Esto puede facilitar la reacción del carburo en su superficie. El tamaño de partícula y el área superficial se pueden adaptar de acuerdo a las múltiples necesidades.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es una única pieza monolítica o una serie de piezas monolíticas. Por ejemplo, habitualmente al carburo de calcio tiene la forma de grandes lingotes. Los lingotes se trituran y se clasifican en tamaños de partículas o piezas adecuadas antes de salir como producto final. Para conservar los grandes cristales de carburo de calcio producidos, se puede mantener en forma de lingotes grandes. Esto a su vez permite producir grandes hojas individuales de grafeno utilizando los métodos electroquímicos que se describen en este documento.

En una forma de realización, se puede tomar el lingote grande de carburo de calcio producido como una pieza sólida y se puede perforar o abrir un agujero (o incluso varios agujeros) donde luego se puede hacer una conexión a un colector de corriente. El colector de corriente puede ser, por ejemplo, cualquier metal con un punto de fusión más bajo que el punto de fusión del carburo de calcio. Alternativamente, se pueden usar metales con puntos de fusión más altos que el de carburo de calcio. Sin embargo, éstos probablemente debieran ser aleaciones especializadas para soportar esas temperaturas.

Este metal también debería ser conductor de electrones y preferentemente inerte en la combinación de solvente/sal usada para la reacción. Se puede insertar una varilla de metal haciéndola pasar a través del lingote de carburo de calcio. Luego la varilla se debería “soldar” a la pieza única de carburo de calcio vertiendo una forma fundida del metal en el hueco que queda alrededor de la varilla en el agujero taladrado en el carburo de calcio. El metal fundido actuaría efectivamente como una soldadura que conecta los dos. Esto es similar a cómo se hacen los electrodos en la industria del aluminio.

Se puede ejecutar un segundo método mediante la producción de una estructura como una jaula o algo similar a los tirabuzones utilizados en los edificios. Se puede utilizar cualquier tipo de forma o estructura que incluya espacio vacío y proporcione una gran área superficial. La estructura puede estar hecha de un material conductor que sea estable a las temperaturas de producción de carburo o alrededor de 2000°C. Otra característica deseada sería que el material fuese inerte a la solución de solvente/sal utilizada en la reacción de electrólisis. El grafito puede ser un material ideal para esta aplicación. Otra posibilidad podría ser algún tipo de aleación de metal que sea estable a altas temperaturas. La estructura podría entonces colocarse dentro del lingote donde se va a formar la pieza sólida de carburo

de calcio. El carburo de calcio se formaría alrededor del colector de corriente. A continuación, el carburo de calcio formado y el colector de corriente se pueden retirar como una sola pieza y se utilizan como el electrodo de carburo.

En algunas formas de realización, el compuesto químico de carburo se puede utilizar con uno o más diferentes materiales adicionales, tales como un aditivo. Se pueden utilizar materiales y aditivos que son útiles para la producción de electrodos. Por ejemplo, se puede utilizar un adhesivo.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo se mantiene en un recipiente. En una forma de realización, el recipiente tiene aberturas que permiten que el fluido, tal como un electrolito, entre en el recipiente y se ponga en contacto con el compuesto químico de carburo

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo se divide en porciones. En una forma de realización, el compuesto químico de carburo se divide en porciones aproximadamente iguales.

En una forma de realización, el compuesto químico de carburo es al menos alrededor de 80 % en peso puro, o al menos 90 % en peso puro, o al menos 95 % en peso puro, o es al menos 97 % en peso puro.

El elemento conductor de electrones debe tener una buena conductividad electrónica, tal como, por ejemplo, al menos 10^{-3} S/cm, o al menos 10^{-2} S/cm, o al menos 10^{-1} S/cm, o al menos 10^0 S/cm.

En una forma de realización, el elemento conductor de electrones es un adhesivo para el compuesto químico de carburo.

En una forma de realización, el elemento conductor de electrones está adaptado para no ser reactivo con el medio de reacción. Por ejemplo, debería ser inerte a la solución de contacto, o al menos lo suficientemente inerte para llevar a cabo efectivamente la reacción según sea necesario.

En una forma de realización, el elemento conductor de electrones es un recipiente y el compuesto químico de carburo se mantiene en el recipiente.

En una forma de realización, el elemento conductor de electrones es un recipiente metálico y el compuesto químico de carburo se mantiene en el recipiente metálico. En una forma de realización, el elemento conductor de electrones es un recipiente no metálico, tal como grafito y el compuesto químico de carburo se mantiene en el recipiente no metálico, tal como grafito. Por ejemplo, se pueden usar cestas de grafito.

En una forma de realización, el elemento conductor de electrones comprende al menos una varilla conductora.

En una forma de realización, la estructura de electrodo se adapta para unirse de manera desmontable a un aparato.

En una forma de realización, el elemento conductor de electrones de la estructura de electrodo comprende al menos un colector de corriente.

En una forma de realización, la estructura de electrodos se adapta para su uso como un ánodo en, por ejemplo, un aparato de celda electroquímica.

Por ejemplo, se proporciona un método que comprende operar al menos un ánodo en una celda electroquímica, en donde el ánodo comprende al menos el compuesto químico de carburo que incluye un método que comprende operar al menos un ánodo en una celda galvánica, en donde el ánodo comprende al menos un compuesto químico de carburo. El aparato de celda electroquímica puede ser un aparato de celda galvánica o un aparato de celda electrolítica. El aparato puede ser utilizado para la producción de material de carbono elemental. Sin embargo, son posibles otras formas de realización para usos diferentes a la producción de material de carbono elemental. Otros usos del aparato con el electrodo de carburo incluyen reacciones de oxidación, tales como, por ejemplo, la conversión de aldehído a ácido carboxílico, y la oxidación de un metal como el ion ferroso a ion férrico. Tales reacciones podrían ser útiles, por ejemplo, en procesos medioambientales tales como, por ejemplo, el drenaje de ácidos de minas o tratamiento de aguas residuales.

En la mayoría de los casos, el uno o más compuestos químicos de carburo es el único grupo molecular electroquímicamente reactivo que participa en la parte de oxidación de la reacción redox. En una forma de realización, el material electroquímicamente activo del ánodo consiste esencialmente en al menos un compuesto químico de carburo. En otra forma de realización, los material electroquímicamente activos del ánodo consisten en al menos un compuesto químico de carburo. Aquí, un conductor tal como un metal que no se oxida o se reduce en el ánodo no se considera un material electroquímicamente activo.

V. EL MATERIAL DE CARBONO ELEMENTAL COMO PRODUCTO DE REACCIÓN

Aún más, otro aspecto proporciona una composición de material de carbono elemental preparada por los métodos, o con el uso de los aparatos o estructuras de electrodos de carburo, descritos y/o reivindicados en este documento. El material de carbono elemental puede ser descrito y/o reivindicado por las características del material de carbono elemental y/o por la forma en que se hizo. Los materiales de carbono elemental son materiales conocidos en la técnica por centrarse en el contenido de carbono y porque no incluyen compuestos orgánicos tales como metano, metanol, o ácido acético. Ejemplos tales como el grafito y el diamante son bien conocidos como materiales de carbono elemental. Estas composiciones pueden variar desde las composiciones inicialmente preparadas a partir del compuesto químico de carburo a las composiciones tal como existen después de uno o más etapas de tratamiento, purificación y/o separación (las etapas post-procesamiento incluyen, por ejemplo, exfoliación y etapas de dopaje). Las composiciones pueden ser mezclas de diferentes formas de material de carbono elemental. La composición puede comprender porciones cristalinas y/o porciones amorfas. El carbono puede estar en forma de una o más capas de grafeno, y puede estar en una forma exfoliada. Las formas de realización preferidas para el grafeno incluyen grafeno en forma de una hoja atómicamente delgada o grafeno en forma de pocas capas. Por ejemplo, el grafeno puede tener 1-10 capas. También pueden ser de interés tener formas más gruesas de grafeno. Además, el material de grafeno elemental, incluyendo formas de grafeno, se puede disponer sobre películas de sustrato.

Los métodos de caracterización de materiales de carbono elemental son bien conocidos e incluyen el análisis de la microestructura, la morfología y las propiedades

físicas. Por ejemplo, los materiales de negro de carbono son bien conocidos y se han caracterizado como se describe, por ejemplo, en (1) *Carbon Black: Production, Properties, and Uses* (Sanders et al., Eds.), and (2) *Carbon Black: Science and Technology*, 2nd Ed., (Donnet et al., Eds.) 1993. Las propiedades morfológicas de los materiales de carbono elemental incluyen, por ejemplo, tamaño de partícula, área superficial, porosidad, tamaño de los agregados, y forma de los agregados. Las propiedades físicas incluyen la densidad, electrónicas, térmicas, macro, y las impurezas. El análisis de la microestructura incluye difracción de rayos X, microscopía electrónica de campo oscuro, estudios oxidación, microscopía electrónica de haz difractado, obtención de imágenes por TEM con contraste de fase y obtención de imágenes con SEM, STEM, STM, MFS, y AFM de alta resolución.

Se conocen otros métodos de caracterización del carbono y se describen adicionalmente en este documento. Véase, por ejemplo, el artículo de revisión de Chu et al., *Materials Chemistry and Physics*, 96 (2006), 253-277, que describe la caracterización de películas de carbono amorfo y nanocristalino. Los métodos descritos incluyen espectroscopía y microscopía óptica (Raman, tanto visible como UV y IR), de electrones (por ejemplo, XPS, AES, TEM de diversos tipos, y EELS), morfología de la superficie (AFM, SEM), RMN, y selectividad de rayos X. Los métodos descritos incluyen la forma de medir las razones $sp^2:sp^3$.

El material de carbono elemental puede proporcionar muchas estructuras novedosas, interesantes y útiles cuando se observan bajo un SEM, incluyendo vistas con una barra de escala de 200 micrones o menos como se muestra en las figuras. Las características mostradas en las figuras de SEM se pueden utilizar para describir y reivindicar los materiales de carbono elemental. Dentro del material de carbono elemental se pueden seleccionar sitios específicos para realizar una espectroscopia Raman, y los datos de la espectroscopia Raman también se pueden usar para describir y reivindicar los materiales de carbono elemental. También se pueden usar otros datos para describir y reivindicar los materiales de carbono elemental, tales como los generados por EDAX y XRD.

En general, se desean materiales de carbono elemental alta pureza. En una forma de realización, el material de carbono elemental es de más de 70%, o más de 80%, o más de 90%, o más de 95%, o más de 98%, o más de 99% (porcentaje atómico) carbono. Este

porcentaje se puede medir mediante, por ejemplo, métodos de análisis elementales incluyendo SEM-EDAX. Por supuesto, en algunas formas de realización, puede ser aceptable tener una alta pureza menor. También, en algunas formas de realización, se pueden incorporar deliberadamente elementos distintos al carbono, tal como en un proceso de dopaje.

En una forma de realización, el material de carbono elemental es más de 50%, o más de 60%, o más de 70%, o más de 80%, o más de 90% carbono hibridado de forma sp^2 . Se puede emplear una combinación de técnicas analíticas para determinar una estimación precisa. Por ejemplo, existe también la posibilidad de análisis utilizando bromo. El carbono hibridado de forma sp^2 absorbe una cierta cantidad de bromo con respecto al carbono amorfo o incluso con respecto al eventual carbono hibridado de forma sp^1 , si podemos producirlo. El carbono hibridado de forma sp^3 no absorbe el bromo en absoluto. Por lo tanto, estos porcentajes se pueden determinar cuantitativamente utilizando un tipo de prueba de absorción de bromo.

En una forma de realización, el material de carbono elemental es de más de 50%, o más de 60%, o más de 70%, o más de 80%, o más de 90% carbono hibridado de forma sp^3 .

En una forma de realización, el material de carbono elemental comprende estructuras bidimensionales similares a placas. Estas estructuras pueden estar apiladas una encima de la otra. En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende estructuras tridimensionales.

En algunas formas de realización, el material de carbono elemental tiene contenido correspondiente a carbono amorfo. En otros casos, puede estar presente carbono cristalino.

En algunos casos, se pueden aislar partículas, y el tamaño promedio de partícula (d_{50}) pueden ser, por ejemplo, 500 nm a 500 micrones, o 1 micrón a 100 micrones, o 2 micrones a 50 micrones o 10 micrones a 30 micrones. Si se desea, se pueden aislar partículas nanoscópicas con un tamaño promedio de partícula inferior a 500 nm, tal como, por ejemplo, 10 nm a 500 nm, o 20 nm a 100 nm. Para medir el tamaño de las partículas se pueden usar analizadores de tamaño de partícula comerciales.

El material de carbono elemental se puede someter a ensayo en varias de las etapas de purificación y aislamiento mediante métodos conocidos en la técnica, incluyendo, por ejemplo, microscopía óptica, microscopía electrónica, incluyendo la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), análisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX, por sus siglas en inglés), espectroscopia Raman y FTIR, difracción de rayos x, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), espectroscopía de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés), espectroscopia por pérdida de energía de electrones de baja energía y de alta energía (EELS, por sus siglas en inglés), dispersión de neutrones, elipsometría, resistencia eléctrica, y microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). También se pueden realizar análisis de partículas incluyendo la medición del tamaño de partícula y del área superficial. También se pueden realizar pruebas electroquímicas. Y también se pueden hacer análisis de tribología, desgaste, fricción, indentación, módulo, dureza.

En el caso de la espectroscopia Raman, puede estar presente una banda G (alrededor de 1590 cm^{-1}) en el grafito cristalino y puede estar presente una banda D (alrededor de 1345 cm^{-1}) asociada con la presencia de grafito desordenado. La razón entre las dos bandas se puede usar para caracterizar el grado de grafitización y el tamaño de los cristalitos de grafito.

El material de carbono elemental producido puede ser analizado por métodos analíticos que analizan la superficie, tales como AFM o XPS. Por ejemplo, el análisis de XPS puede mostrar mayores niveles de oxígeno en la superficie que en el interior del material. Esto puede significar que se ha formado óxido de grafeno en la superficie del material. En principio, el óxido de grafeno se podría haber formado como parte de la reacción o debido a las operaciones de separación y purificación. Otros elementos superficiales pueden incluir O, H, N, S, y halógenos.

En otra forma de realización, el material de carbono elemental comprende material de carbono hibridado de forma sp^1 . En algunas formas de realización, los métodos descritos en el presente documento se pueden usar para producir un alótropo de carbono C_{70} . En algunas formas de realización, los métodos se pueden utilizar para producir un alótropo de

carbono C_{60} . Se pueden producir otros tipos de fullerenos. En algunas formas de realización, los métodos descritos en el presente documento se pueden usar para producir un alótropo de carbono que está en forma de nanotubos de carbono de pared múltiple en forma de espigas (“MWCNT”, por sus siglas en inglés). También se pueden producir nanotubos de carbono de pared única. En algunas formas de realización, los métodos descritos en el presente documento se pueden usar para producir un alótropo de carbono que es un MWCNT cilíndrico. En algunas formas de realización, los métodos descritos en el presente documento se pueden usar para producir un alótropo de carbono que comprende fibras de carbono.

Los métodos aquí descritos pueden producir de carbono con hibridación sp^1 , sp^2 , y/o sp^3 , así como mezclas de los mismos. El carbono hibridado de forma sp^1 puede estar en forma de carbino. El carbono hibridado de forma sp^2 puede estar en forma de carbeno, grafito, y/o grafeno. El carbono hibridado de forma sp^3 puede estar en forma de diamante.

De esta forma se pueden producir materiales de carbono particulares a través de la aplicación de voltaje externo a una celda de electrólisis en la que al menos uno de los electrodos es un carburo.

En algunas formas de realización, los métodos descritos en el presente documento se pueden usar para producir un alótropo de carbono que está hibridado de forma sp^2 , y no contiene hibridación sp^3 . En algunas formas de realización, los métodos descritos en el presente documento producen un alótropo de carbono que está hibridado de forma sp^3 , y no contiene hibridación sp^2 . En algunas formas de realización, los métodos descritos en el presente documento producen un alótropo de carbono que está hibridado de forma sp^1 , y no contiene ni hibridación sp^2 ni hibridación sp^3 .

En algunos casos, el material de carbono elemental puede tener más carbonos con hibridación sp^2 que carbonos con hibridación sp^3 , y en otros casos, el material de carbono elemental puede tener más carbonos con hibridación sp^3 que carbonos con hibridación sp^2 . La razón de $sp^2:sp^3$ puede ser, por ejemplo, 1:10 a 10:1, o 1:8 a 8:1, o 1:6 a 6:1, o 1:4 a 4:1, o 1:2 a 2:1.

Los métodos descritos en este documento pueden usarse para producir un producto que presenta más de 50%, más del 55%, más del 60%, más del 65%, más del 70%, más del 75%, más del 80%, más de 85%, más del 90%, más del 95% de hibridación sp^1 .

En una forma de realización, los métodos descritos en este documento pueden usarse para producir un producto que presenta más de 50%, más del 55%, más del 60%, más del 65%, más del 70%, más del 75%, más del 80%, más de 85%, más del 90%, más del 95% de hibridación sp^2 .

En algunas formas de realización, los métodos descritos en este documento pueden usarse para producir un producto que presenta más de 50%, más del 55%, más del 60%, más del 65%, más del 70%, más del 75%, más del 80%, más de 85%, más del 90%, más del 95% de hibridación sp^3 .

En algunas formas de realización, los métodos descritos en este documento pueden usarse para producir un producto que presenta más de 50%, más del 55%, más del 60%, más del 65%, más del 70%, más del 75%, más del 80%, más de 85%, más del 90%, más del 95% de hibridación sp^2 en forma de grafito.

En algunas formas de realización, los métodos descritos en este documento pueden usarse para producir un producto que presenta más de 50%, más del 55%, más del 60%, más del 65%, más del 70%, más del 75%, más del 80%, más de 85%, más del 90%, más del 95% de hibridación sp^3 en forma de diamante.

Son de particular interés piezas de carbono con una gran superficie que tienen altos niveles de pureza de carbono elemental. Pueden ser, por ejemplo, una fuente de grafeno de gran superficie. La pieza puede tener una dimensión lateral de, por ejemplo, al menos 1 mm, o al menos 2 mm, o al menos 1 cm, o al menos 2 cm. La dimensión lateral puede ser una longitud o un ancho de una pieza o de partículas. En algunos casos, tanto la longitud como el ancho pueden ser de al menos 1 mm, o al menos 2 mm, o al menos 1 cm, o al menos 2 cm. El volumen de la pieza puede ser, por ejemplo, al menos 1 mm cúbico, o al menos 1 cm cúbico (cc), o al menos 8 cm cúbicos (cc). También son importantes las formas de carbono que tienen superficies planas, ya sea con un área superficial plana inferior o superior.

Las estructuras de carbono se muestran en las fotografías de SEM y las fotografías ópticas proporcionadas en el presente documento, las que puede ser de uso comercial. En muchos casos, se desea tener formas cristalinas del material de carbono elemental en lugar de formas amorfas.

En algunas formas de realización, el material de carbono elemental comprende al menos algunas estructuras similares a placas bidimensionales. En algunas formas de realización, el material de carbono elemental comprende al menos algunas estructuras similares a placas bidimensionales apiladas una encima de la otra. Se pueden observar estructuras de grafeno. Las estructuras de grafeno más gruesas se pueden convertir en estructuras de grafeno más delgadas. En algunas formas de realización, el material de carbono elemental comprende algunas estructuras tridimensionales.

En algunas formas de realización, el material de carbono elemental muestra estructuras porosas o huecos.

En algunas formas de realización, se pueden ver estructuras curvadas. La estructura curvada puede caracterizarse por un ángulo agudo, y el ángulo puede ser controlado por el método de síntesis. En otras formas de realización, se pueden formar barras. En algunas formas de realización, se pueden observar partículas elementales curvadas. En algunas formas de realización, se pueden observar características perpendiculares.

Con métodos de análisis de mayor resolución se pueden observar otras estructuras.

VI. PROCESAMIENTO DE MATERIAL DE CARBONO ELEMENTAL POSTERIOR A LA REACCIÓN

Después de haberse formado en el aparato, el material de carbono elemental puede recibir un tratamiento adicional, comenzando, por ejemplo, por purificación y/o cambio mecánico de la forma para generar formas de polvo o partículas. Los tratamientos pueden ser mecánicos o químicos. La pieza de producto se puede someter a diversas etapas mecánicas tales como etapas de molienda, exfoliación, o pulido. Las etapas de tratamiento adicionales pueden incluir, por ejemplo, pasos de dopaje y de intercalación. Algo del material de carbono elemental pueden estar unido al electrodo y será necesario retirarlo del electrodo. Otra parte

del material de carbono elemental puede separarse del electrodo durante la reacción y puede, por ejemplo, hundirse hasta el fondo de la celda de reacción desde donde puede ser recogido.

La solicitud PCT PCT/US2014/028755, presentada el 14 de marzo 2014 y publicada como WO 2014/144374, describe también un método de producción de carbono a partir de carburo y sales metálicas en un proceso térmico, y también describe diversas etapas de procesamiento post-reacción que pueden ser usados.

En otra forma de realización, el material de carbono elemental se retira y es tratado con ácido y se lava o enjuaga con agua. Se pueden utilizar ácidos fuertes, tales como HCl.

En una forma de realización, el material de carbono elemental se puede convertir en forma de partículas, y las partículas se pueden separar en base al tamaño de partícula.

Los pasos de exfoliación del grafeno son conocidos en la técnica y se describen en, por ejemplo, Bonaccorso et al., *Materials Today*, December 2012, 15, 12, 564. En particular, es de interés la producción de hojas de grafeno que tengan una gran área. Las grandes piezas de material de carbono elemental producidos por los métodos descritos en el presente documento pueden permitir la producción de grafeno con una gran área. Para la exfoliación se puede utilizar un solvente tal como NMP. Para la exfoliación también se puede utilizar sonicación. En muchos casos, las piezas más grandes de carbono requieren una mayor potencia para exfoliar. El proceso de exfoliación puede ser controlado con el fin de controlar el espesor del producto exfoliado, tal como el grafeno.

En este documento también se describen composiciones derivadas relacionadas con las composiciones de material de carbono elemental aquí descritas. Por ejemplo, las composiciones de material de carbono elemental descritas en el presente documento pueden mezclarse o ser dopadas con otros elementos, compuestos, ingredientes, aditivos y/o materiales.

VII. APLICACIONES

A continuación se describen ejemplos representativos seleccionados de aplicaciones. En el presente documento también se describen dispositivos, aparatos,

sistemas, kits, métodos de producción, y métodos de uso que están asociados con estas aplicaciones los que incluyen dispositivos, aparatos, sistemas y kits que comprenden los materiales de carbono elemental y sus derivados aquí descritos (por ejemplo, pila de combustible, o dispositivos filtración). Los productos de reacción de carbono elemental, ya sea que se encuentren en una forma a escala macro, a micro, o a nano, se pueden utilizar en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen, por ejemplo, las aplicaciones generalmente conocidas de los materiales de carbono, incluyendo más específicamente, por ejemplo, aplicaciones conocidas de los materiales de grafito, aplicaciones conocidas de los materiales de diamante, aplicaciones conocidas del carbono amorfo, y las aplicaciones conocidas de las formas de carbono a nanoescala. En algunos casos, el material de carbono elemental se puede mezclar con uno o más de otros ingredientes que se usan en la aplicación.

El negro de carbón, por ejemplo, se utiliza como material de carga, pigmento, toners, y agente de refuerzo.

Muchas aplicaciones se relacionan con las propiedades como conductor de electricidad del carbono y las industrias electrónica y de semiconductores. Por ejemplo, son conocidas las tintas de carbono, incluyendo las tintas conductoras. Son conocidos los agentes conductores o materiales de relleno a base de carbono.

El carbón activado tiene muchas aplicaciones.

El grafito es un material que se encuentra en la naturaleza y también se produce sintéticamente. Ejemplos de grafito natural son grafito en escamas, cristalino, y amorfo. Las escamas de grafito pueden tener partículas de forma similar a placas planas con bordes hexagonales o angulares. El porcentaje de carbono puede afectar la aplicación. El grafito puede ser usado como electrodos, pastas, cepillos, crisoles, lubricantes, revestimientos de fundición, ladrillos de moderador en reactores atómicos, pinturas, lápices, forros de frenos, las operaciones de fundición, aplicaciones como material refractario, en la producción de acero, baterías de iones de litio, pilas de combustible, y similares.

En particular, una aplicación puede ser en baterías, incluyendo baterías de litio y de iones de litio, así como las baterías de aire, tales como las baterías de zinc-aire. Las baterías

de litio se describen en, por ejemplo, Y Yoshio et al. (Eds.), *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, incluyendo el capítulo 3 (páginas 49-73) y el capítulo 18 (páginas 329-341) que se centran en materiales de ánodo de carbono, así como también el capítulo 5 (páginas 117-154) que se centra en los aditivos conductores de carbono y el capítulo 22 (páginas 427-433) que se centra en nuevos materiales de carbono duro.

El grafeno se puede emplear en dispositivos semiconductores avanzados. Se destaca el grafeno de gran superficie. Otras aplicaciones incluyen filtros (incluyendo la filtración de agua y la desalinización de agua de mar), baterías, pantallas táctiles, condensadores, pilas de combustible, sensores, circuitos de alta frecuencia, electrónica flexible, computación, almacenamiento de datos, aplicaciones solares y fotovoltaicas.

Los diamantes pueden ser de baja calidad o de alta calidad y se aplican en las aplicaciones que utilizan la dureza del material, incluyendo materiales resistentes a la abrasión, así como también en la perforación, el pulido, y corte de materiales. Los diamantes también se pueden utilizar en sensores, electrónica, imagenología médica, semiconductores, supercomputadoras, y sonares. Los diamantes también pueden ser gemas.

Los materiales relacionados con el carbono tales como CaC_6 han demostrado ser superconductores. Otras aplicaciones de los materiales con hibridación sp^1 se refieren al uso de materiales superconductores e incluso materiales superconductores a temperatura ambiente o a alta temperatura.

Los productos de nanotubos de carbono pueden estar en forma de estructuras de “bosques” de nanotubos o de estructuras tubulares microscópicas. Estos se pueden utilizar, por ejemplo, en bates de béisbol, cableado aeroespacial, blindaje corporal de combate, componentes lógicos de ordenador, y microsensors en aplicaciones biomédicas. Los nanotubos de carbono también se pueden usar en las baterías de iones de litio y diversos equipos deportivos.

FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS Y EJEMPLOS DE TRABAJO

En una forma de realización ilustrativa, un electrodo en una celda electroquímica comprende, o está compuesto de, carburo de calcio y se sumerge en una solución de metanol

y sal cloruro de calcio. Como el electrodo de carburo es un sólido iónico que es conductor de la electricidad, el electrodo de carburo permite la oxidación del anión acetiluro de que se produce en estado sólido. Una pieza pulida de zinc, como una celda contadora, se sumerge en una solución de cloruro de zinc en metanol. De manera alternativa, debido a que el potencial de reducción de estaño es mayor que el potencial de reducción de zinc, en un aspecto se puede utilizar estaño elemental en una solución de cloruro de estaño en lugar de zinc en cloruro de zinc. Cuando se establece una conexión eléctrica entre las celdas a través de un puente salino, la oxidación de la reacción de los aniones de carburo y la reducción de la reacción de los cationes zinc pueden ocurrir a temperatura ambiente. Por lo tanto, el voltaje de la reacción se puede leer de forma directa.

El aparato de reacción galvánico de formas de realización preferidas se diferencia de un aparato galvánico convencional en varios aspectos. En primer lugar, el electrodo de zinc es el cátodo en el proceso mientras que el electrodo de carburo es el ánodo. En el cátodo, los iones Zn^{2+} del ZnCl_2 en solución se reducen (gana de electrones) a zinc elemental que sedimenta en la superficie del electrodo de zinc. Los iones Cl^- del ZnCl_2 en solución son los contraiones que migran a través del puente salino para equilibrar la carga del flujo de electrones. En el ánodo en la celda de carburo, el C_2^{2-} del carburo de calcio sólido se oxida (pierde electrones) para formar carbono elemental y los iones Ca^{2+} entran en la solución dentro de la celda de carburo.

En una forma de realización ilustrativa del aparato de electrólisis de la invención, el carburo de calcio cargado en cestas de acero inoxidable forma el ánodo en la celda de carburo. La varilla de acero inoxidable y las cestas que contienen el carburo de calcio son esencialmente una extensión del alambre que conecta el cátodo y el ánodo.

El aparato resultante es único en el hecho de que el carburo de calcio es un sólido iónico que es conductor eléctrico. Por lo tanto, se cree que la reacción de oxidación se produce en la fase sólida en la que el anión de carburo (C_2^{2-}) se oxida a carbono elemental. Esto es sustancialmente diferente de una reacción en la que los aniones se oxidan en la fase líquida de la solución. Además, los iones Ca^{2+} que entran en la solución no han sufrido cambios (no se han oxidado) de su estado en la fase sólida.

Para verificar, en una forma de realización preferida, se compara el voltaje de una celda estándar de plata/cloruro de plata con la celda de zinc/cloruro de zinc usando un puente salino. En una forma de realización, el puente salino es una solución de cloruro de calcio saturado en metanol. Esto permite la migración de cloruro a la celda de plata/cloruro de plata y de iones de calcio a la celda de zinc/cloruro de zinc, migración necesaria para mantener la neutralidad electrónica. El voltaje de la celda de plata/cloruro de plata se resta del voltaje de la celda para producir el potencial de zinc/cloruro de zinc. Una vez se conoce el potencial, se puede determinar el potencial de la celda de carburo de calcio. Puesto que los productos de la celda de carburo no se mezclan con ningún material no soluble en agua, se pueden limpiar y los productos pueden ser analizados.

Esto puede ayudar a proporcionar un método para determinar el voltaje necesario para producir un producto específico.

En una forma de realización, una celda electroquímica permite la producción de toda la gama de materiales de carbono en sus diferentes estados.

En una forma de realización, una celda electroquímica como se describe en el presente documento incluye (1) un electrodo, por ejemplo un electrodo sólido, (2) un conductor, por ejemplo un conductor en un estado de valencia más bajo o elemental; y (3) un electrodo, por ejemplo un electrodo sumergido en una solución que contiene iones del material de electrodo. La solución es conductora. Es decir, los iones pueden ser móviles y pueden migrar bajo la influencia de un potencial eléctrico.

La serie Latimer es una compilación de los potenciales electroquímicos entre el metal y una solución estándar de sus iones en la solución conductora. Se pueden utilizar dos de tales celdas con diferentes potenciales electroquímicos para hacer, ya sea, un aparato electrolítico o un aparato galvánico; una celda en que ocurre la oxidación, perdiendo electrones y otra celda en que ocurre la reducción, ganando electrones. Si en la celda ocurre una reducción, entonces los electrones de la celda opuesta, la celda en que ocurre la oxidación, se acumulan en la superficie del electrodo. Los iones positivos de la solución migran al electrodo y los electrones son capturados por iones que en algún momento posterior se reducen al estado elemental, momento en el cual se depositan sobre la superficie del

electrodo. Si en la celda ocurre una oxidación, los electrones salen del electrodo y se dirigen hacia el electrodo donde ocurre la reducción. El material sobre el electrodo donde ocurre la oxidación se disuelve en la solución en forma de iones positivos.

En la celda de carburo, el anión de carbono en el carburo de calcio puede entregar electrones y convertirse en carbono elemental. El catión de calcio se puede disolver en el solvente y necesita aniones para disolverse en el solvente. Los electrones del anión carburo pasarán a través del circuito al electrodo metálico en la celda donde ocurre la reducción. Esto atraerá cationes del metal desde la solución y a medida que reciben los electrones producto de la oxidación de los aniones se reducirán y se depositarán sobre el electrodo metálico. Esto proporciona una gran cantidad de aniones que cubren el déficit que necesita el ion calcio en la otra celda. Se usa un puente salino para equilibrar los cationes y aniones en el aparato. El puente salino es una conexión entre ambas celdas que corresponde a una solución salina. Los aniones del puente salino viajan hacia el electrodo donde ocurre la oxidación mientras que los cationes del puente salino viajan hacia el electrodo donde ocurre la reducción. La diferencia en los potenciales de electrodo impulsa la celda.

Una celda galvánica, tal como la representada en la FIG. 2, depende del potencial de voltaje de la reacción química para generar un flujo de electrones. Una celda, como la que se muestra en la FIG. 3, puede utilizar una fuente de alimentación externa, tal como una batería o potencióstato, para impulsar o regular las reacciones químicas. El potencial exacto puede ser controlado mediante un resistor variable externo pero está limitado por la gama de reacciones que pueden ocurrir en las celdas. La aplicación de los diferentes potenciales puede determinar los productos producidos mediante el control de la química que puede ocurrir en las celdas, ya que las reacciones químicas son limitadas por el potencial.

En un sistema como éste, el voltaje se puede ajustar a través del resistor variable en cualquier voltaje deseado dentro del potencial disponible. Se puede dejar que la corriente fluya hasta que se genere una cantidad apropiada de producto en la celda de carburo para su aislamiento y análisis. El voltaje puede ser alterado hasta que fluya otra corriente y el procedimiento puede ser repetido hasta que todos los diversos materiales se hayan aislado y analizado. En una forma de realización, el voltaje de la celda de zinc se mide contra la celda estándar de plata/cloruro de plata, y también se monitoriza.

El cloruro de calcio u otra sal asociada es soluble en el solvente y la solución es conductora para producir la celda en que ocurre la oxidación. Entonces, la celda en que ocurre la oxidación se puede unir a la segunda celda, la celda en que ocurre la reducción, a través de un puente salino. El puente salino se puede generar desde el mismo solvente y se puede saturar con la misma sal de calcio u otra sal adecuada. En otra forma de realización, la celda en que ocurre la reducción contiene un metal elemental como un electrodo sumergido en una solución salina de ese metal como un catión en el mismo solvente.

Como se demuestra por los ejemplos descritos a continuación, los alótropos específicos producidos usando el aparato de la invención varían dependiendo del potencial de voltaje entre las celdas del aparato. En las celdas electrolíticas, de acuerdo con algunas formas de realización de la invención, un electrodo está conectado a un voltímetro y a un extremo de una fuente de alimentación y el otro electrodo está unido a un resistor variable. El segundo brazo de la fuente de alimentación está unido al resistor variable para que el resistor pueda controlar el voltaje entre los circuitos de las celdas de dos electrodos. Por lo tanto, el circuito puede permitir cualquier voltaje, y por lo tanto cualquier potencial. Esto permite la producción de determinados alótropos deseados y el mantenimiento de un nivel de voltaje particular, para aumentar la pureza de un alótropo en particular.

En algunas formas de realización, los métodos descritos en el presente documento pueden llevarse a cabo usando un reactor de celda galvánica. El reactor puede estar compuesto de múltiples partes, incluyendo una celda de carburo y una celda de zinc. En algunas formas de realización, el reactor comprende un electrodo de carburo. En algunas formas de realización, la celda de carburo y la celda de zinc están conectados por un puente salino. La celda de carburo puede comprender cestas de electrodos, que pueden contener el carburo tipo salino. Las cestas de electrodos pueden comprender mallas de acero inoxidable finas (malla 20-60). El carburo tipo salino en las cestas de electrodos se puede sumergir en una solución que comprende una sal cloruro. La celda de carburo puede ser conectada a una bomba de circulación, que puede sacar solución desde debajo del nivel del electrodo y el puente salino y bombearla de vuelta hacia la parte superior de la celda de carburo, creando un flujo vertical de solución en la celda. Se puede introducir un gas inerte (por ejemplo argón) cerca del fondo de la celda de carburo, burbujearlo a través de la solución, y removerlo de la

celda de carburo a través de una trampa de vapor. El flujo de gas inerte puede mantener un ambiente inerte en el interior de la celda y generar agitación adicional entre el carburo y la solución.

En algunas formas de realización, la celda de zinc comprende un electrodo de zinc sumergido en una solución de cloruro de zinc disuelta en el solvente (metanol seco). El electrodo de zinc puede incluir una varilla de zinc elemental. Unida a la varilla de zinc puede estar una cesta llena de zinc musgoso (es decir, piezas irregulares de zinc elemental) en donde que la varilla puede pasar a través del medio de la cesta y permitir que el zinc musgoso entre en contacto con la varilla de zinc. La celda de zinc puede estar conectada a una bomba de circulación que extrae la solución desde debajo del nivel del electrodo de zinc y del puente salino y la bombea de vuelta a la parte superior de la celda por encima de la cesta que contiene el zinc musgoso. Además, el argón entra desde el mismo fondo de la celda y burbujea a través de todo el cloruro de zinc precipitado para mantener el punto de saturación en la solución.

La celda de carburo y la celda de zinc pueden estar conectadas por un puente salino, lo que puede facilitar el flujo de iones cloruro desde la celda de zinc a la celda de carburo. El puente salino puede estar compuesto de dos válvulas de aislamiento en cada extremo, así como de un acoplamiento que puede contener una membrana de intercambio iónico, y una válvula de venteo.

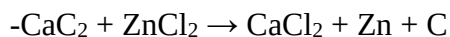
En algunas formas de realización, la celda galvánica comprende una fuente de alimentación externa.

Los ejemplos que se presentan a continuación demuestran la utilidad de las reacciones que tienen diferentes potenciales de voltaje para producir diferentes alótropos de carbono y diferentes formas del material de carbono elemental.

EJEMPLOS DE TRABAJO

Los siguientes ejemplos de trabajo no limitativos proporcionan formas de realización adicionales.

Ejemplo 1



Se construyó un aparato que incluía dos celdas de vidrio conectadas por un tubo de vidrio. A lo largo del tubo de vidrio conector se colocó una válvula para aislar las dos celdas entre sí y un filtro de vidrio sinterizado para evitar que algún material sólido migrara entre las celdas. Cada celda tenía alrededor de 5,0 cm (2 pulgadas) de diámetro y 15,24 cm (6 pulgadas) de alto. El tubo de vidrio que conectaba las celdas estaba a alrededor de 7,62 cm (3 pulgadas) desde el fondo o a alrededor de la mitad de la altura vertical de las celdas. Las celdas también tenían un fondo plano para que pudieran colocarse sobre placas de agitación magnética que proporcionaron agitación durante el experimento.

Cada celda se cerró herméticamente con un tapón de vidrio utilizando una junta de vidrio esmerilado y cada tapa facilitó el paso de un tubo de 0,635 cm (¼ pulgada) a través de ella y su introducción dentro de la celda. Una de las tapas de las celdas estaba equipada con un electrodo de metal elemental (por ejemplo, zinc o estaño), mientras que la segunda celda estaba equipada con un electrodo que contenía el carburo.

Las tapas para cada celda se fabricaron con un nipple de vidrio de alrededor de 5/16 de diámetro. Esto permitió que el electrodo de metal elemental pasara a través de él hacia el interior de la celda. Una varilla de zinc elemental de 30,48 cm (12 pulgadas) de longitud y 0,635 cm (¼ de pulgada) de diámetro se hizo pasar a través del nipple en la tapa de la celda de metal. Una pieza de tubo Tygon se deslizó desde la parte superior de la varilla de zinc elemental hacia abajo cubriendo también una porción del nipple de vidrio en la tapa. Una abrazadera de manguera se colocó alrededor del tubo Tygon que cubre el nipple mientras que otra abrazadera de manguera se apretó alrededor el tubo Tygon que cubre la varilla de zinc elemental. Esto se hizo con el fin de sellar la celda y mantener un ambiente inerte en ella.

El electrodo de carburo era una esfera de malla de acero inoxidable hueca con un diámetro de 4 y 1/8 cm (1 y 5/8 pulgadas) conectada a un tubo de acero inoxidable. Un pequeño agujero se perforó en el costado del tubo de acero inoxidable dentro de la celda para ventilar los vapores producidos en el experimento. El otro extremo del tubo fuera de la celda se conectó a una válvula usando un tubo Tygon flexible, que se conectó además a burbujeador lleno de metanol para evitar que el oxígeno o la humedad entren en la celda.

Las celdas se prepararon en el ambiente controlado de una caja de guantes, libre de oxígeno y humedad. Se prepararon varios cientos de mililitros de metanol seco eliminando la humedad disuelta en el metanol usando un tamiz molecular. En cada celda del aparato se colocó una barra de agitación magnética y se cerró la válvula en el tubo que conecta las dos celdas para aislar una celda de la otra.

La primera celda se llenó con el metanol seco hasta una altura de 10,16 cm (4 pulgadas), o 2,54 cm (1 pulgada) por encima del tubo de conexión. La sal anhidra de cloruro de zinc (ZnCl_2) se agitó en el metanol seco hasta que la solución se saturó. La tapa de la celda, que estaba equipada con una varilla de zinc elemental de 5/8 cm (1/4") de diámetro se fijó en su lugar colocando grasa de vacío en la junta de vidrio esmerilado para sellar la celda de zinc. La parte inferior del electrodo de zinc elemental se sumergió en la solución de ZnCl_2 /metanol.

La segunda celda también se llenó con el metanol seco hasta una altura de 10,16 cm (4 pulgadas), o 2,54 cm (1 pulgada) por encima del tubo de conexión. La sal anhidra de cloruro de calcio (CaCl_2) se agitó en el metanol seco hasta que la solución se saturó.

Luego se preparó el carburo de calcio (CaC_2) mediante la reducción del tamaño de partícula de las piezas individuales a un tamaño de menos de 1 centímetro. Para este ejemplo, el carburo de calcio se molió y se trituró a un tamaño de partícula entre una malla 3,5 y 14. El carburo de calcio se adquirió de Acros Organics bajo el nombre Carburo de Calcio, 97+% (CAS: 75-20-7 y Código: 389790025). El carburo de calcio no fue tratado ni purificado antes del inicio del experimento.

Luego el CaC_2 fue colocado herméticamente dentro de la esfera de malla de acero inoxidable hueca del electrodo de carburo que había sido ajustado en la tapa de la segunda celda. La tapa de la celda de carburo se fijó en su lugar con grasa de vacío en la junta de vidrio esmerilado para sellar la celda de carburo. La esfera de malla que contenía el carburo de calcio fue completamente sumergida en la solución de CaCl_2 /metanol. Un tubo Tygon fue conectado al extremo abierto del tubo de acero inoxidable en el electrodo de carburo. Una válvula pinch se utilizó para sellar completamente la celda carburo del medio ambiente.

Las celdas conectadas, selladas y aisladas del medio ambiente, se retiraron de la caja de guantes con atmósfera controlada. Las celdas conectadas se colocaron en su lugar con la parte inferior de cada celda descansando sobre placas de agitación magnética separadas. El tubo Tygon conectado a la parte superior del tubo de acero inoxidable del electrodo de carburo se conectó a la válvula que estaba además conectada al burbujeador de vapor lleno de metanol. A continuación, la válvula pinch en el tubo Tygon se abrió a la celda de carburo. Un lado de un multímetro se conectó al electrodo de zinc y el otro lado se conectó al electrodo de carburo lo que permitió medir el flujo de electrones a través de las celdas. El multímetro también permitió medir el voltaje y la corriente entre las dos celdas.

La reacción tuvo lugar a temperatura ambiente, que se estimó era de alrededor de 23°C-24°C.

La válvula de venteo entre el electrodo de carburo y el burbujeador de vapor se abrió para permitir que todo el vapor producido saliera de la celda de carburo. A continuación, ambas placas de agitación magnéticas se encendieron para agitar la solución en cada una de las celdas. Por último, la válvula en el tubo de vidrio que conectaba las celdas se abrió para permitir que los iones fluyeran entre las dos celdas. El voltaje y la corriente se midieron usando el multímetro para asegurarse que la reacción estaba realmente desarrollándose.

Después de un período de tiempo, la reacción se detuvo cerrando la válvula en el tubo que conectaba las dos celdas.

El tiempo de reacción para el Ejemplo 1 fue de alrededor de 28 horas.

El multímetro se desconectó junto con el tubo Tygon unido al electrodo de carburo.

La tapa de la celda de carburo se retiró junto con la esfera de malla de acero inoxidable que contenía los productos del experimento.

En lo que respecta a la descripción de los productos de reacción, se observan dos grupos de productos. El primer grupo es el producto que permaneció en el interior del electrodo de malla (“producto primario”), y el segundo es el producto que escapó del electrodo de malla y que se depositó en el fondo de la celda de vidrio (“producto

secundario”). Los productos primarios y secundarios se pueden evaluar por separado o se pueden mezclar y evaluarse juntos en una mezcla.

Luego, los productos del experimento se retiraron de la esfera de malla de acero inoxidable y se trataron con ácido clorhídrico 6,0 molar (HCl) y luego se enjuagaron varias veces con agua destilada.

El producto en el fondo de las celdas de vidrio fue el único producto visible antes de la retirar la celda. En la celda sumergida en la solución, el producto en el fondo de la celda parecía ser un gel de color blanco apagado. En el material tipo gel se podían ver pequeñas partículas sólidas que eran de color más oscuro. El primer paso para retirar el producto del aparato fue quitar la tapa de vidrio con la esfera de malla de acero inoxidable o contenedor de carburo de la celda. El contenedor se abrió y su contenido se transfirió a un vaso de precipitado de 600 ml lleno con una solución de HCl 1 molar. Los contenidos del contenedor tenían una apariencia de una arena húmeda de color gris claro. Los materiales se transfirieron utilizando una espátula. El material residual restante se retiró del contenedor de acero inoxidable utilizando un atomizador lleno con la solución de HCl 1 molar. Los contenidos también se recolectaron en el mismo vaso de precipitado de 600 mL. La celda se vació dejando primero decantar la solución sobrenadante. La solución restante junto con los productos del fondo de la celda se vertió en el vaso de precipitado de 600 mm que contenía los productos del contenedor de acero inoxidable. El material residual que quedó en el fondo de la celda se atomizó en el vaso de 600 mm utilizando el atomizador que contenía la solución de HCl 1 molar.

Después del tratamiento con agua y HCl, los productos tomaron la apariencia de un polvo gris fino, o más particularmente, un polvo gris oscuro.

Utilizando métodos analíticos estándar, incluyendo SEM y EDAX, se confirmó que los productos de la experimento eran sólo carbono elemental. El porcentaje de carbono atómico fue al menos 98%.

Un producto de reacción llamado “Muestra A” se caracteriza en las FIGS. 8-11. El carbono elemental producido a partir de la reacción descrita en este documento usando zinc

incluyo placas o láminas bidimensionales de carbono o placas apiladas una encima de la otra, lo que mostró que el carbono estaba hibridado de forma sp^2 . La FIG. 8 (barra de escala de 50 micrones) muestra como luce el material producido a granel, mientras que las FIGS. 9-11 son porciones de la FIG. 8 ampliadas (barras de escala de 5 o 2 micrones), para proporcionar imágenes más claras de la estructura similares a placas de los productos.

La diferencia más notable que se produce entre las imágenes de SEM de este producto de reacción del Ejemplo 1 en comparación con el producto de reacción de los materiales de carbono elemental preparados por los métodos térmicos de PCT/US2014/028755 se encontró en la concentración del carbono amorfo producido. En este método térmico, gran parte del producto de material de carbono elemental era de una naturaleza amorfa, y fue difícil ver muchas partículas interesantes de interés. Véase, por ejemplo, las FIGS. 6 y 7. En el presente Ejemplo 1, en contraste, llama inmediatamente la atención la cantidad de carbono no amorfo en la muestra con muchas partículas de interés.

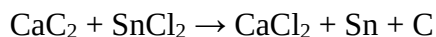
Otra diferencia importante es que en el documento PCT/US2014/028755, la reacción de carburo de calcio y cloruro de zinc se llevó a cabo a 425°C, una temperatura mucho más alta.

La FIG. 17 muestra el aparato usado en el Ejemplo 1.

En lo que respecta al rendimiento del producto, se añadió 27,0 g de carburo de calcio en el contenedor para comenzar el experimento. Alrededor de 0,9 g de materiales de carbono elemental se recuperó como un producto. Esta cantidad de recuperación era esperable ya que no se dejó que la reacción se completara. Sin embargo, se cumplió el objetivo de mostrar que el material de carbono elemental fue producido usando el método galvánico a temperatura y presión ambiente.

En el Ejemplo 1, el voltaje promedio fue de alrededor de 20 mV y la corriente promedio varió entre alrededor de 0,5 y alrededor de 2,0 μ A. Aparte de la fluctuación continua, no hubo ningún cambio real en el voltaje y la corriente en el transcurso de la reacción.

Ejemplo 2



En el caso del Ejemplo 2, que se basó en cloruro de estaño y estaño en lugar de cloruro de zinc y de zinc, el aparato fue montado de la manera descrita en el Ejemplo 1.

Las celdas se prepararon en el ambiente controlado de una caja de guantes, libre de oxígeno y humedad. Varios cientos de mililitros de metanol seco se prepararon eliminando la humedad disuelta en el metanol usando un tamiz molecular. En cada celda del aparato se colocó una barra de agitación magnética y se cerró la válvula en el tubo que conecta las dos celdas para aislar una celda de la otra.

La primera celda se llenó con el metanol seco hasta una altura de 10,16 cm (4 pulgadas), o 2,54 cm (1 pulgada) por encima del tubo de conexión. La sal anhidra de cloruro de estaño (SnCl_2) se agitó en el metanol seco hasta que la solución se saturó. La tapa de la celda, que estaba equipada con una varilla de zinc elemental de 5/8 cm (1/4") de diámetro se fijó en su lugar con grasa de vacío en la junta de vidrio esmerilado para sellar la celda zinc. La parte inferior del electrodo de zinc elemental se sumergió en la solución de SnCl_2 /metanol.

La segunda celda también se llenó con el metanol seco hasta una altura de 10,16 cm (4 pulgadas), o 2,54 cm (1 pulgada) por encima del tubo de conexión. La sal anhidra cloruro de calcio (CaCl_2) se agitó en el metanol seco hasta que la solución se saturó. Luego el CaC_2 fue colocado herméticamente dentro de la esfera de malla de acero inoxidable hueca del electrodo de carburo que había sido ajustado en la tapa de la segunda celda. La tapa de la celda de carburo se fijó en su lugar con grasa de vacío en la junta de vidrio esmerilado para sellar la celda de carburo. La esfera de malla que contiene el carburo de calcio fue completamente sumergida en la solución de CaCl_2 /metanol. Un tubo Tygon fue conectado al extremo abierto de la tubería de acero inoxidable en el electrodo de carburo. Una válvula pinch se utilizó para sellar completamente la celda carburo del medio ambiente.

Las celdas conectadas, selladas y aisladas del medio ambiente, se retiraron de la caja de guantes con atmósfera controlada. Las celdas conectadas se colocaron en su lugar con la parte inferior de cada celda descansando sobre una placa de agitación magnética separada.

El tubo Tygon conectado a la parte superior del tubo de acero inoxidable del electrodo de carburo se conectó a la válvula que estaba además conectada al burbujeador de vapor lleno de metanol. A continuación, la válvula pinch en el tubo Tygon se abrió a la celda de carburo. Un lado de un multímetro se conectó al electrodo de zinc y el otro lado se conectó al electrodo de carburo lo que permitió medir el flujo de electrones a través de las celdas. El multímetro también permitió medir el voltaje y la corriente entre las dos celdas.

La reacción tuvo lugar a temperatura ambiente. La válvula de venteo entre el electrodo de carburo y el burbujeador de vapor se abrió para permitir que todo el vapor producido saliera de la celda de carburo. A continuación, ambas placas de agitación magnéticas se encendieron para agitar la solución en cada una de las celdas. Por último, la válvula en el tubo de vidrio que conectaba las celdas se abrió para permitir que los iones fluyeran entre las dos celdas. El voltaje y la corriente se midieron usando el multímetro para asegurarse que la reacción estaba realmente desarrollándose.

Después de un período de tiempo, que fue de alrededor de 28 horas, la reacción se detuvo cerrando la válvula en el tubo que conectaba las dos celdas. El multímetro se desconectó junto con el tubo Tygon unido al electrodo de carburo. La tapa de la celda de carburo se retiró junto con la esfera de malla de acero inoxidable que contenía los productos del experimento. Luego, los productos del experimento se retiraron de la esfera de malla de acero inoxidable y se trataron con ácido clorhídrico 6,0 molar (HCl) y luego se enjuagaron varias veces con agua destilada. Usando métodos analíticos estándar, se confirmó que los productos de la experimento eran sólo carbono elemental.

Se determinó que los productos de reacción se eran claramente diferente de los productos de reacción del Ejemplo 1 y fueron principalmente alótropos hibridados de forma sp^3 .

Los productos de reacción de material de carbono elemental se muestran en las FIGS. 12-16. El carbono elemental producido a partir de los experimentos de electrólisis de estaño incluyeron principalmente partículas sólidas tridimensionales de carbono, lo que sugiere que el carbono producido estaba hibridado de forma sp^3 . La FIG. 12 es una imagen a mayor escala del material de carbono a granel producido en este experimento (barra de escala,

100 micrones). La FIG. 13 es una imagen ampliada del material mostrado en la FIG. 10 que permite observar la naturaleza tridimensional del carbono (barra de escala de 20 micrones). La FIG. 14 es una imagen que muestra la naturaleza cristalina en 3D del carbono producido (barra de escala de 10 micrones). Las FIGS. 15 y 16 son de la misma partícula en dos escalas diferentes (10 micrones y 3 micrones).

Las FIGS. 12-16 demuestran que los productos obtenidos eran estructuras 3D, a diferencia de las placas de 2D apiladas obtenidas en el Ejemplo 1. La muestra de la que se tomaron estas figuras se llama Muestra B. Una vez más, muchas partículas interesantes de interés estaban presentes en las imágenes de SEM.

En el Ejemplo 2, se generó un voltaje de alrededor de 10 mV junto con un amperaje de alrededor de 0,6 μ A en promedio. Una vez más, aparte de las fluctuaciones no hubo un cambio real en el voltaje o corriente.

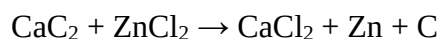
Los Ejemplos 1 y 2 emplearon celdas galvánicas que utilizaron el rango de potencial de las reacciones para determinar qué productos se podían producir en ese rango de potencial. Las celdas galvánicas no tienen una fuente de voltaje, sino que simplemente miden el voltaje que existe en la celda galvánica durante la reacción. Los resultados muestran un rango de voltaje que produce productos específicos, en donde cada producto específico se produce al voltaje particular que se ha producido durante la reacción. El conocimiento del voltaje específico asociado con cada producto específico puede permitir el uso de una celda electrolítica, en que el voltaje se controla para obtener un voltaje específico, para producir un producto específico puro.

Para probar esto, los Ejemplos 1 y 2 sólo difieren en lo que respecta al electrodo de metal elemental usado y a la solución catiónica usada, así como en los productos de reacción producidos. Como el zinc elemental en una solución de ZnCl_2 tiene un potencial químico diferente del estaño elemental en una solución de SnCl_2 , las celdas galvánicas usadas en los Ejemplos 1 y 2 tienen potenciales de celdas muy diferentes. Por tanto, el voltaje total en la celda es diferente en los Ejemplos 1 y 2, creando diferentes productos. Los productos producidos en el Ejemplo 1 estaban más hibridados en forma de sp^2 , debido al rango específico de los potenciales de celda producidos por ese esquema de reacción. Los productos

producidos en el Ejemplo 2 estaban más hibridados en forma de sp^3 , debido al rango específico de los potenciales de celda producidos por ese esquema de reacción. Por consiguiente, los Ejemplos 1 y 2 demuestran que al cambiar el voltaje, y, por lo tanto, el potencial en la celda de electrólisis, se puede especificar los productos alotrópicos de carbono producidos.

En cada uno de los Ejemplos anteriores, el aparato utilizado no incluye una fuente externa de voltaje. En consecuencia, el voltaje entre las celdas disminuyó con el tiempo. Este cambio de voltaje probablemente dio como resultado una variación en el material producido que, en teoría, no se experimentaría si el voltaje se mantuviera a un nivel constante.

Ejemplo 3



En este experimento, se utilizó un aparato significativamente más grande en comparación con el de los Ejemplos 1 y 2. El aparato y artículos utilizados para llevar a cabo los procesos de los Ejemplos 3 y 4 se muestran en las FIGS. 19-23.

Un día antes del comienzo del experimento, el metanol se secó y se preparó para la reacción utilizando tamices moleculares para deshidratar el solvente. Luego, el electrodo de zinc se preparó fijando la cesta a la varilla de zinc y llenándola con “zinc musgoso” (pequeñas pepitas de zinc con una mayor área superficial producidas mediante el enfriamiento rápido en agua del zinc fundido). A continuación, el electrodo de zinc y la cesta, se instalaron en la celda de zinc sujetándolos a la cara inferior de la tapa de la celda de zinc. Los recipientes de cloruro de zinc se pesaron y se numeran para determinar el peso de cloruro de zinc usado en el experimento.

El carburo de calcio se preparó pesando cuatro porciones iguales de 250 gramos cada una (1.000 g en total) y colocándolas en tubos de plástico sellados hasta el carburo de calcio se cargó en el electrodo de carburo. Los burbujeadores de trampa de vapor se llenaron con metanol seco para evitar que el oxígeno o la humedad en el aire entraran en las celdas del reactor.

Un filtro básico de algodón se insertó en el tubo del puente salino para evitar la transferencia de sólidos a través del puente salino. Se usó el filtro de algodón en lugar del sinterizado por ser más conveniente para el proceso de escalamiento.

Las celdas de carburo y zinc se aislaron mediante el cierre de las válvulas que conectan con el puente salino. Todas las demás válvulas se ajustaron para cargar el solvente en las celdas. El multímetro se conectó al electrodo de carburo y al electrodo de zinc. A continuación, el multímetro se conectó a un computador en el que se pueden registrar la corriente y el voltaje.

El recipiente que contiene el solvente de metanol seco se conectó al puerto de carga de solvente de la celda de carburo utilizando una línea de PVC flexible diseñada para acoplarse fácilmente al sistema y la bombona. Se abrió el paso de aire a la bomba de circulación de carburo y el metanol se vertió en el sistema y se bombeó hacia la entrada en la parte superior de la celda de carburo. Una vez que se alcanzó el nivel deseado, la bomba se detuvo y el recipiente se desconectó. Las válvulas se ajustaron y la bomba se encendió de nuevo para empezar a hacer circular el solvente. Se inició el burbujeo de argón para mantener una atmósfera inerte en la celda de carburo.

Luego se conectó otro recipiente con solvente metanol seco al puerto de carga de solvente en la celda de zinc. Se abrió el paso de aire comprimido a la celda de circulación de zinc y el metanol se bombeó en la celda a través del puerto de circulación superior. Una vez que se alcanzó el nivel deseado de metanol, la bomba se detuvo y el recipiente de carga de solvente se desconectó del puerto de carga solvente. Las válvulas se ajustaron y la bomba de circulación se volvió a encender para hacer circular el metanol a través de la celda de zinc. Se inició el burbujeo de argón para mantener una atmósfera inerte en la celda de zinc. La presión de la alimentación de argón se ajustó al nivel adecuado en el regulador en el cilindro de gas argón.

Entonces, se añadió cloruro de calcio sólido en el metanol del reactor de carburo. Se añadió 150 gramos de cloruro de calcio al solvente de la celda de carburo. Luego se añadió a la celda de carburo la solución concentrada de CaCl_2 en metanol.

Las velocidades de flujo de la bomba de circulación de carburo y de burbujeo de argón se aumentaron para crear una agitación adicional en la celda de carburo y ayudar a disolver el cloruro de calcio en el metanol.

A continuación se añadió el cloruro de zinc al metanol en la celda zinc. Para la reacción se cargaron alrededor de 3,5 kilogramos totales de ZnCl_2 en la celda de zinc. El ZnCl_2 se vertió directamente en la parte superior de la celda de zinc. Las velocidades de flujo de la bomba de circulación de carburo y de burbujeo de argón se incrementaron para aumentar la cantidad de agitación en la celda de zinc y ayudar a disolver el cloruro de zinc en el metanol.

A continuación, el puente salino se llenó con solución desde cada lado y el filtro de sólidos se saturó con el flujo iónico permitido. Luego, se abrió la válvula de aislamiento de la celda de carburo y se dejó que la solución llenara el puente salino hasta el filtro de sólidos. La válvula de venteo se abrió periódicamente para purgar el aire o argón que pudiese estar atrapado en la línea. Después de varios minutos cuando el filtro sólido pareció haberse saturado, la válvula de aislamiento de la celda de carburo se cerró. Se abrió la válvula de aislamiento de la celda de zinc para llenar el puente salino con solución en el lado de zinc del filtro de sólidos. Una vez más, la válvula se dejó abierta durante varios minutos y la válvula de venteo se abrió periódicamente para purgar el gas que pudiese estar presente.

El carburo de calcio se cargó en el electrodo de carburo. El acoplamiento flexible que une la tapa de la celda de carburo con el resto de la celda se aflojó. La tapa, el acoplamiento flexible, y el electrodo de carburo se separaron de la celda levantándolos hasta un punto en el que se pudo cargar la bandeja inferior unida al electrodo. Se cargaron cuatro bandejas de 250 g de carburo de calcio (1.000 g total) en los lugares respectivos.

La tapa de la celda, el acoplamiento flexible, y el electrodo de carburo se colocaron nuevamente en su lugar y el acoplamiento se volvió a sellar a la parte superior de la celda de carburo. Las velocidades de flujo del gas argón y de la bomba de circulación se ajustaron a las velocidades deseadas para comenzar la reacción de electrólisis tal como se describe más adelante. Las velocidades deseadas produjeron una agitación buena y constante de la solución.

El multímetro se encendió y se verificó que el voltaje y la corriente estuviesen en cero. La reacción química se inició mediante la apertura de las válvulas de aislamiento de las celdas de carburo y de zinc para permitir el flujo de iones a través del puente salino. A medida que progresó la reacción de producción de carbón puro y la reacción secundaria no deseada entre el carburo de calcio y metanol, una porción de los productos de reacción salió de las bandejas del electrodo de carburo en forma sólida. Estos sólidos eventualmente se sedimentaron en los productos de la trampa de reacción en el fondo de la celda de carburo. A medida que los productos de la trampa de reacción se llenaron de sólidos, se drenaron y la celda de carburo fue cargada nuevamente al mismo nivel con el volumen de metanol seco que había sido retirado.

Se abrió la válvula de venteo en la tapa del carburo. Los sólidos, junto con una pequeña porción de la solución de metanol, se drenaron abriendo la válvula ubicada en el fondo de la celda de carburo. La mezcla se drenó directamente desde la celda de carburo en tubos de polipropileno individuales diseñados para ser utilizados en una centrífuga de vasos grandes. Una vez que los sólidos se retiraron y la válvula de drenaje se cerró, la válvula de venteo en la tapa de la celda de carburo se cerró. Luego, el recipiente de metanol seco se conectó al puerto de carga de solvente. Se añadió una cantidad de metanol seco igual a la que se retiró usando la bomba de circulación de carburo. El recipiente de metanol seco se retiró y todas las válvulas se ajustaron adecuadamente para hacer circular la solución una vez más.

La reacción se completó cuando la lectura de corriente del multímetro se redujo a cero. Esto indicó que el flujo de electrones había cesado debido a que ya se había consumido todo el carburo o no había suficiente contacto entre las piezas restantes de carburo y el electrodo para mantener un flujo de corriente. Una vez que la reacción se detuvo, la solución y los sólidos acumulados fueron drenados fuera de la celda de carburo y se colocaron en tubos de centrífuga individuales a 750 ml por tubo. Cada tubo se centrifugó y la solución líquida se decantó y se recogió para posteriores operaciones de recuperación de solventes, y los sólidos que contenían el producto de carbono puro quedaron en el tubo de centrífuga para empezar el proceso de limpieza y la separación. El líquido decantado se almacenó en recipientes de 3,79 litros (1 galón) que serán procesados adicionalmente en la columna de destilación. Durante este tiempo, la bomba de circulación de la celda de carburo continuó

funcionando y lavó todos los sólidos de las paredes de la celda, del electrodo y de la superficie del carburo sin reaccionar para que fueran retirados junto con la solución líquida.

Después de que se drenara la celda de carburo, se aflojó el acoplamiento flexible en la parte superior de la celda. La tapa de la celda se levantó y se sacó la porción inferior del electrodo que contenía carburo. Se recogió todo el carburo sin reaccionar y se pesó para los cálculos de balance de masa. Luego, se aplicó una solución ácida para limpiar el interior del reactor. Entonces se hizo circular a través de la celda una pequeña cantidad de solvente del siguiente experimento para enjuagar completamente cualquiera resto de la solución de ácido y absorber cualquier molécula de agua que aún estuviera presente de la solución de ácido suave.

El material drenado se colocó en un tubo de centrífuga. A continuación, el tubo de centrífuga se centrifugó en la centrífuga de vasos grandes a una velocidad de 3500 RPM durante diez minutos. Los sólidos formaron una torta en la parte inferior del tubo de centrífuga y los líquidos se decantaron y separaron para ser procesados adicionalmente en la columna de destilación. Los sólidos restantes se trataron con una solución de HCl 3,0 molar. El HCl se dejó reaccionar con los productos de reacción sobre una placa de agitación que proporcionó agitación durante toda la noche. A continuación, la solución se centrifugó.

Los sólidos se trataron adicionalmente con una solución fuerte de HCl 6,0 M. Se dejó que el tratamiento ácido procediera durante 24 horas. El tratamiento ácido se repitió tres veces. Los sólidos restantes se transfirieron desde el tubo de centrífuga a un filtro de vidrio sinterizado de tamaño de partícula fino usando agua destilada y soluciones ácidas suaves. El filtro de vidrio sinterizado se colocó en la parte superior de un matraz de vacío con una junta y se fijó al sistema de vacío central para arrastrar los enjuagues de agua y metanol a través del material y el filtro. Las sales residuales se lavaron mediante el enjuague continuo del producto con agua destilada y metanol. El enjuague final se realizó con metanol de modo que el producto estuviese completamente seco antes de que sacarlo del filtro y luego se pesó para el balance de masa.

El solvente de reacción se recuperó mediante la destilación de la solución drenada desde cada una de las celdas. Después de la centrifugación, se recolectó la solución de

metanol/carburo de calcio. Una porción se cargó en el recipiente de ebullición de una columna de destilación. La solución se calentó hasta el punto en que se evaporó el solvente de la solución y posteriormente se condensó y recuperó en el matraz de recolección. La solución de cloruro de calcio concentrada restante se secó hasta obtener cloruro de calcio sólido y se desechó. El cloruro de calcio fue generado por el proceso.

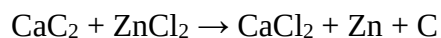
Una vez que toda la solución de metanol/cloruro de calcio se separó por destilación, se destiló la solución de metanol/cloruro de zinc. El solvente se evaporó de la solución y se recuperó en el matraz de recolección.

Se recuperó 14,6 gramos de producto de carbono puro (3,9% de rendimiento de carbono). Algo del carbono permaneció sin reaccionar y se removió como acetileno en el proceso de limpieza. Otra parte del carbono reaccionó con el metanol en la reacción secundaria no deseada.

El tiempo de la reacción fue de alrededor de 15 días.

El producto de carbono elemental del Ejemplo 3 se examinó mediante SEM y EDAX y espectroscopia Raman. Se observaron estructuras similares a placas apiladas. En algunos casos, el diámetro o la dimensión lateral de las pilas fue disminuyendo continuamente de modo que un proceso de exfoliación debería proporcionar placas de grafeno de diferentes diámetros o dimensiones laterales. Ver las FIGS. 24-27.

Ejemplo 4



En el Ejemplo 4 se repitieron, en general, los procedimientos del Ejemplo 3. Sin embargo, antes del inicio del experimento se hicieron varios cambios con respecto a los procedimientos del Ejemplo 3.

El primero fue que el metanol en los burbujeadores de la trampa vapor se sustituyó con aceite de bomba de vacío para evitar la evaporación y mantener la barrera entre la atmósfera inerte del reactor y las condiciones atmosféricas en el interior del laboratorio. El

segundo cambio en el aparato fue la eliminación del filtro de sólidos en el puente salino y su reemplazo con filtros de sólidos más sustanciales. En lugar del filtro de algodón suelto, se cortaron dos discos de una esponja para que encajen perfectamente en el interior del tubo de conexión. A continuación, el algodón suelto se comprimió entre los dos discos lo que impidió completamente la migración de los sólidos de la celda de carburo a la celda de zinc. Una vez que comenzó la reacción, no hubo una disminución observable en la corriente con respecto al experimento inicial.

En los burbujeadores de la trampa de vapor, el metanol se reemplazó con aceite de bomba de vacío debido a que el metanol puede evaporarse durante la noche y se puede romper la barrera entre el interior del reactor y la atmósfera. Como se describe a continuación, se añadió el filtro de partículas sólidas más sustancial al puente salino para prevenir de mejor manera que el material sólido migre de una celda a la otra.

Además, el cloruro de calcio sólido se disolvió en metanol seco antes de introducirlo en la celda de carburo.

Después de que la reacción se detuvo y la celda de carburo fue drenada, el carburo que quedó en el electrodo se removió y se procesó para determinar si había algún producto de carbono puro retenido en el carburo. Los productos de carbono restantes en el carburo fueron eliminados.

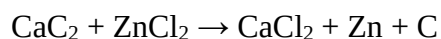
La tubería de circulación de la celda de carburo también estaba conectada a la válvula de venteo de vapor en el puente salino. Cuando los sólidos fueron lavados para removerlos desde el puente salino no hubo ningún cambio en la corriente o el voltaje del sistema que indicase, además, que el cambio temporal del flujo afectó la reacción. La reacción de electrólisis se detuvo después de 17 días.

Se recuperaron 19,1 gramos de carbono puro (rendimiento 5,1% para el carbono).

El producto de carbono elemental del Ejemplo 4 se examinó mediante SEM y EDAX y espectroscopia Raman. Se observaron estructuras similares a placas apiladas. Se observaron estructuras hexagonales y estructuras de superficie plana. Ver las FIGS. 28-31.

La FIG. 32 es también una imagen de SEM (barra de escala, 50 micrones) producida del Ejemplo 4. Es una partícula compuesta de carbono elemental o placas tipo grafeno. Parecen ser una partícula fusionada con forma de pilas individuales más pequeñas de forma de hexagonal de placas tipo grafeno.

Ejemplo 5



Este ejemplo se realizó utilizando el mismo aparato que se utilizó en los Ejemplos 3 y 4 con la excepción del solvente utilizado en la reacción. El metanol utilizado como solvente se reemplazó con etanol. El etanol reacciona con el CaC_2 a una velocidad mucho más reducida en comparación con la reacción de metanol con CaC_2 . Sin embargo, la solución de las sales en etanol es menos conductora que en metanol y, por lo tanto, la velocidad deseada de la reacción de producción de carbón elemental también se redujo. Debido a que la velocidad de reacción disminuyó, se dejó proceder la reacción de modo que el tiempo de reacción del Ejemplo 5 fue de 27 días, lo que produjo algunas piezas del material de carbono elemental con un tamaño de partícula grande.

Después de que se completó la parte de la reacción del Ejemplo 5, se descubrió que un material de hidrato de zinc no deseado se disolvió en el solvente de la celda de carburo. Cuando se añadió agua, el material no deseado precipitó desde la solución y produjo un material con aspecto de gel. Este material no deseado complicó el proceso de limpieza. Por tanto, se usó un procedimiento de limpieza más riguroso para asegurar que la mayoría, si no todos, los contaminantes fueran eliminados. Además, el material producido se clasificó en material de corte fino, medio y grande, en base a la necesidad de producir un producto con un tamaño de partícula más pequeño para un análisis de caracterización.

Resumen del proceso de limpieza del Ejemplo 5:

Después de que se completó la reacción, la válvula en el puente salino se cerró aislando las dos celdas. Alrededor de 3 litros de la solución de la celda de carburo se drenaron en seis tubos de centrífuga separados para la centrífuga de vasos grandes. La solución se

centrifugó y ningún material sólido fue expulsado de la solución. Después se añadió agua por primera vez e inmediatamente precipitó un material. Este fue más tarde identificado como un compuesto de hidrato de zinc. Este hidrato de zinc no deseado precipitó inmediatamente tras ponerse en contacto con el agua y fue muy difícil de remover y separar de los otros productos de reacción. El objetivo era aislar el producto de la solución antes de que tenga la oportunidad de precipitar. Esto se hizo primero decantando la solución desde los productos de reacción. Inmediatamente se usó etanol secado para sumergir los productos para que la solución residual que hubiese podido quedar no reaccionara con la humedad en el aire y formara el material de hidrato de zinc no deseado. Esta acción se repitió varias veces con etanol seco con el fin de diluir y arrastrar por lavado todo lo que haya quedado de la solución residual y eliminar la formación del hidrato de zinc no deseado.

De todas maneras se formó un poco de hidrato de zinc debido a los cortos tiempos de exposición al aire. A lo único que respondió el hidrato de zinc fue a ácido clorhídrico 13,0 M o concentrado. Se hizo el esfuerzo de utilizar solamente los productos químicos de limpieza y separación estándares para tratar con este material no deseado. El siguiente paso fue a disolver todo el carburo de calcio sin reaccionar. En base al material restante, se pudo determinar que había una gran cantidad del carburo de calcio sin reaccionar. Se mezclaron soluciones ácidas con los productos de reacción sin reaccionar para hacer reaccionar completamente al carburo de calcio. Este tratamiento también eliminó cualesquiera sales residuales. El producto restante es un alto porcentaje de carbono elemental mayor que 90%.

Se realizaron operaciones adicionales con el fin de eliminar adicionalmente cualquier material residual o contaminante y aumentar el porcentaje de carbono elemental y el producto. También se realizaron operaciones para separar el producto en tres cortes de tamaño de partícula distintos. Los productos restantes se separan en varios vasos de precipitado diferentes. Se realizaron varios otros enjuagues con HCl. El líquido sobrenadante se decantó a través de un filtro de vidrio sinterizado de 4,5-5,0 micrones. Después de varios tratamientos ácidos adicionales, los productos de reacción se separaron en sólo unos pocos vasos de precipitado y los productos se sumergieron en etanol seco. Estos vasos de precipitado se colocaron en el baño de ultrasonidos y se dejaron durante varias horas. Los vasos de precipitado se retiraron del baño de ultrasonidos y se colocaron sobre placas de

agitación durante alrededor de 10 minutos. Los vasos de precipitado se retiraron de la placa de agitación y se dejaron reposar durante un periodo de tiempo y se dejó que el producto sedimentara desde la solución en base al tamaño de partícula. A continuación, se decantó el líquido sobrenadante pasándolo a través de los filtros de vidrio sinterizado. Los sólidos retenidos por los filtros se separaron y recolectaron, representando el corte de tamaño de partícula fino del producto. Esta acción se llevó a cabo numerosas veces hasta que el producto estuvo lo suficientemente limpio y se separó en tres tamaños de partícula distintos.

Los siguientes procesos describen con más detalle diversos procedimientos de limpieza y clasificación usados en este experimento.

Procedimientos de Clasificación y Limpieza Rigurosa:

El proceso de limpieza del carbono producido en el Ejemplo 5 se complicó por la formación de un material de hidrato de zinc como un producto no deseado. Esta fase del experimento en el Ejemplo 5 comenzó con todo el producto distribuido en 5 vasos de precipitado de 1 litro y una cubeta más grande de 11,36 litros (tres galones) con tapa.

La cubeta de 11,36 litros (tres galones) contenía todo el solvente drenado del reactor de electrólisis, el solvente también contenía el material de carbono de tamaño de partícula pequeño (fino). La cubeta se dejó en reposo durante varios días para dejar que el carbono sedimente separándose de la solución. Normalmente, el carbono fino se separa del solvente utilizando un centrífuga grande. Pero en el caso de este experimento, la gravedad aumentada de la centrífuga fue incapaz de forzar a los sólidos a separarse de la solución. De los experimentos anteriores ya se sabía que si este material fino que no pudo ser recuperado a través de centrifugación se dejaba quieto, eventualmente sedimentaría por sí solo separándose de la solución.

Los cinco vasos de precipitado de un litro contenían todo el producto sólido que quedó en el sólido contenido en las cestas del electrodo de carburo. También contenían todo el otro material distinto de carbono de la reacción de electrólisis después de que el carburo sin reaccionar fue tratado con un tratamiento con HCl concentrado. Las soluciones en los vasos de precipitado también contenían todo el material de hidrato de zinc no deseado que quedaba

de la reacción. El primer objetivo fue separar y recuperar la máxima cantidad de producto con el método más rápido y eficiente posible para que el producto pudiese ser tratado por segunda vez con HCl, ya con todo (o la inmensa mayoría) el material de hidrato de zinc no deseado finalmente eliminado.

El aparato utilizado para separar el producto sólido de la solución fue un filtro de vidrio sinterizado de un tamaño fino de partícula (4,0-5,5 micrones) colocado en la parte superior de un frasco de vacío de dos litros. Se colocó una junta bajo el filtro utilizando grasa de vacío para sellar su unión al matraz de vacío. El matraz se conectó al sistema de vacío central para hacer vacío en el interior del matraz, lo que a su vez empujó el líquido y los iones en solución a través del filtro dejando un sólido que tenía una concentración mucho mayor de producto de carbono puro.

1. Puesta en Marcha del Equipo para Realizar la Limpieza/Separación:

Antes de ajustar el aparato de matraz de filtración/vacío, todos los filtros de vidrio sinterizado se limpiaron a fondo para proporcionar un filtro destapado que permitiera lograr que la solución alcanzase una mayor velocidad de flujo al pasar a través del mismo. Esto se logró mediante la limpieza del filtro con el limpiador de vidrio de laboratorio y luego dejando los filtros en el horno durante la noche a 500°C en un ambiente oxidante que permite que todo el material arrastrado en el filtro reaccione produciendo ceniza. Luego, la parte inferior del filtro se sometió a vacío y se lavó con metanol para arrastrar cualquier rastro de las cenizas de tamaño de partícula más pequeño fuera del accesorio de vidrio.

La limpieza de los filtros de vidrio sinterizado utilizando este método de limpieza/oxidación/enjuague se llevó a cabo regularmente al finalizar cada día mientras se rotaban con los filtros previamente limpiados. Esto aumentó de la eficiencia del proceso de filtrado al mantener la velocidad de flujo a través de la filtros tan alta como fue posible dada la situación.

Se montaron cuatro sistemas de matraz de filtración/vacío para comenzar el proceso de filtrado desde el primer tratamiento con HCl. El material de hidrato de zinc no deseado formó una sustancia tipo gel. El gel sedimenta sobre la superficie en el filtro de vidrio

sinterizado lo que ciega parcial o completamente el filtro. Un filtro ciego significa que algo (el gel de hidrato de zinc) está impidiendo o restringiendo en gran medida el paso de la solución a través del filtro. Esta es la razón por la cual es tan importante eliminar completamente todo el hidrato de zinc y dejar que el producto sea correctamente limpiado. El producto sólido también es empujado hacia la superficie del filtro, lo que a su vez también colabora para cegar el filtro.

Dos de los cuatro sistemas de filtro se pusieron en marcha, y como se esperaba la velocidad de flujo a través de los filtros fue muy baja, sólo una gota o dos cada algunos segundos. Una forma de aumentar la velocidad de transferencia a través del filtro fue remover continuamente el material que cegaba la superficie de vidrio sinterizado utilizando una varilla de agitación de vidrio o una espátula de laboratorio de goma. Una opción adicional fue añadir HCl (el otro producto químico usado regularmente en el proceso que era capaz de disolver el gel de hidrato de zinc) concentrado directamente al filtro. Sin embargo, este método sólo fue efectivo cuando el cegamiento del filtro era provocado por el gel, y no ayudaba con el cegamiento provocado por el material de producto fino en el filtro.

Uno de los objetivos era aislar los materiales de grafeno que estaban en forma de partículas más pequeñas (menos de 20 micrones) para someterlos adicionalmente a prueba en los productos. Por lo tanto, otro objetivo del procedimiento de limpieza y separación era separar el producto por tamaño de partícula y suministrar el corte más fino del carbono para análisis de producto del producto del Ejemplo 5. Así, además de la limpieza y purificación del producto, los próximos pasos comenzarán con el proceso de separación por tamaño de partícula.

Además de separar el carbono más fino para pruebas adicionales de producto, la separación por tamaño de partícula es importante para el Ejemplo 5, ya que parece que hay varias piezas muy grandes de producto. Otro objetivo fue el separar las piezas muy grandes (en la escala de uno a dos centímetros) para someterlas a evaluación y análisis adicional para controlar mejor el mecanismo de crecimiento del producto de carbono puro usando la reacción de electrólisis.

Se utilizaron dos vasos de precipitado adicionales de un litro cada uno para decantar el líquido sobrenadante que contiene una cantidad más pequeña del producto de carbono fino. Una cantidad más pequeña significa un menor porcentaje de sólidos por volumen de líquido sobrenadante.

Cualquiera de los sólidos que salen del vaso de precipitado junto con la solución de decantación incluirá el material de carbono de tamaño de partícula más pequeño. Dado que en este punto el producto es principalmente carbono puro, la gravedad específica de los sólidos debería ser bastante estable. Esto significa que la velocidad de sedimentación del material es controlada por el tamaño de partícula. Cuanto más pequeña sea la partícula, la gravedad constituirá el porcentaje más pequeño de las fuerzas que actúen sobre ella. Por lo tanto, a medida que el tiempo de sedimentación aumenta, permanecerán suspendidos en la solución sólidos con un tamaño de partícula cada vez más pequeño.

2. Procesamiento de los Grumos Tipo Gel de Material:

Varios de los vasos de precipitado contenían una gran 'grumo' del gel suspendido en el líquido sobrenadante el que también había arrastrado producto. Estos grupos se decantaron de uno en uno en el primero de los vasos de precipitado de decantación de un litro. Una vez que el grumo se aisló en el vaso de precipitado, se trató con HCl concentrado adicional y se agitó durante el tiempo necesario para disolver el grumo indeseado de hidrato de zinc.

Una vez disuelto, los contenidos del primer vaso de precipitado de decantación se cargaron en el filtro y se separó la solución. Los filtros sólo retienen un máximo de 150 ml, por lo que el contenido del vaso de precipitado se añadió de forma continua durante la filtración hasta que se filtró todo el contenido del mismo.

Todo el material residual que quedó en el vaso de precipitado se transfirió al filtro usando metanol. Además, los sólidos se enjuagaron varias veces (entre 2-4 veces) con metanol para eliminar las impurezas de la superficie del material antes del segundo lavado con ácido. Fue importante usar metanol en lugar de agua destilada, ya que el agua puede reaccionar para formar pequeñas cantidades adicionales de la sustancia gelatinosa.

Después de que el material se secó por vacío, se transfirió al vaso de precipitado para recolección de carbono fino usando la espátula y metanol. Este vaso de precipitado que contenía el carbono fino también contenía HCl concentrado para realizar el segundo lavado con ácido. El filtro se dejó a un lado para ser limpiado y oxidado mientras que un filtro limpio y fresco se colocó herméticamente en el matraz de vacío para procesar el siguiente 'grumo' disuelto del material tipo gel que contiene sólidos.

Los pasos de esta sección se repitieron hasta que todos los “grumos” del material tipo gel fueron procesados y el producto fue recuperado para someterlo al segundo tratamiento con ácido.

3. Procesamiento de la Solución de Sobrenadante Decantada y los Productos que Contiene:

Además de procesar el material tipo gel, se procesó simultáneamente el resto del líquido sobrenadante que contiene el producto de carbono de tamaño de partícula más fino. Esta sección del proceso de limpieza/separación requiere procesar el mayor volumen del líquido sobrenadante, por lo que es la parte de la filtración que ocupa más tiempo debido al cegamiento parcial de los filtros de vidrio esmerilado. De modo que el objeto principal de esta etapa era el de recuperar la máxima cantidad de producto sólido al mismo tiempo que se remueve la mayoría, si no todo, el hidrato de zinc no deseado mediante el método más eficiente en términos de tiempo.

Se usó el segundo vaso de precipitado de decantación de un litro y se añadió un tercer vaso de precipitado de decantación. Esta etapa comenzó con la decantación del sobrenadante, mientras que los sólidos finos de los cinco vasos de precipitado originales. Todos los vasos de precipitado que no contenían grumos tipo gel se decantaron en el segundo vaso de precipitado de decantación y se dejó reposar durante la noche para permitir la sedimentación de los sólidos.

Después de que los “grumos” se removieron de los demás vasos de precipitado, se decantaron en el tercer vaso de precipitado de decantación al día siguiente y se dejó sedimentar durante la noche. En este paso no estaban presentes los grumos de gran tamaño,

pero si estaba presente en la solución el hidrato de zinc no deseado, por lo que el cegamiento del filtro por el gel todavía constituía un problema. Pero el principal factor que afectaba la velocidad de flujo a través del filtro era ahora el cegamiento debido a los sólidos de tamaño fino de partícula. Esta es la razón por lo que se dejó que los vasos de precipitado de decantación sedimentaran durante la noche. Así gran parte de la solución sobrenadante se podría procesar a través de los filtros conteniendo sólo una mínima cantidad de producto sólido que pudiese cegar el filtro.

Después de que los sólidos sedimentaron, la solución se añadió de forma continua a los filtros. Este paso se realizó a una velocidad razonable, dado que la mayoría de los sólidos quedaron en los vasos de precipitado de decantación, pero aun así este paso demoró varios días en completarse. El cegamiento se manejó de la misma manera que en el paso anterior, donde la superficie del filtro se destapó utilizando una varilla agitadora de vidrio y una espátula de goma. También se añadió HCl concentrado directamente al filtro para disolver todo el material tipo gel que se hubiese formado en la superficie del filtro.

Debido al volumen de la solución, hubo varios casos en los que el filtro quedó totalmente ciego, lo que significó que la velocidad de flujo a través del filtro se redujo a cero. En este caso, el contenido de los filtros fue transferido de nuevo al vaso de precipitado de decantación usando metanol y se dejó sedimentar. El filtro ciego fue reemplazado por un filtro limpio y el proceso continuó. El filtro ciego se limpió y se oxidó para ser usado más tarde.

Este paso se realizó mediante el procesamiento de uno de los vasos de precipitado de decantación mientras que el otro se utilizó para recoger el material y permitir que los sólidos sedimentaran. Al día siguiente, se procesó el vaso con sedimento.

Una vez que el volumen del filtro se llenó entre 10% -40% con sólidos (dependiendo de la velocidad de flujo de la solución a través del filtro), los sólidos se enjuagaron varias veces con metanol para eliminar cualquier material residual de la superficie del material. Luego, los sólidos se transfirieron al vaso de precipitado de carbono fino junto con el material de la etapa del proceso 'remoción de grumos', en espera del segundo tratamiento con ácido.

Los pasos de esta sección se repitieron hasta que todo el material decantado se procesó.

4. Segundo Tratamiento Ácido con HCl y Enjuagues del Producto de Carbono Fino con Alcohol:

Una vez que todos los productos decantados se procesaron en el vaso de precipitado de carbono fino, éste se llenó con HCl concentrado, se agitó en una placa de agitación magnética, y se dejó reaccionar durante 40 horas.

Después del tratamiento con HCl, los sólidos se dejaron sedimentar durante la noche para reducir al mínimo el tiempo necesario para filtrar el gran volumen de líquido.

Todo el contenido del vaso de precipitado de carbono fino se filtró usando los mismos métodos que en los pasos anteriores usando múltiples sistemas de matraz de filtración/vacío.

Una vez que se extrajo la mayoría de la solución desde el material sólido en el vaso de precipitado, éste se enjuagó y se agitó en el filtro con alrededor de 100 ml de metanol entre 8-12 veces. Esto eliminó la mayoría si no todas las impurezas de la superficie de los productos de carbono puros.

Después de que los sólidos del producto de carbono fino se secaron en el filtro bajo vacío, se transfirieron a un vaso de precipitado de forma alargada Berzelius de 600 ml para ser sometidos a pasos de limpieza y refinado adicionales. En este punto, el corte fino sólo debería contener el producto de carbono puro con cantidades traza de impurezas, la mayor parte de las cuales pueden estar atrapadas entre las hojas apiladas de grafeno.

5. Procesamiento del Producto de Carbono Grueso proveniente del Primer Tratamiento Ácido con HCl:

El corte de tamaño de partícula grueso o de mayor tamaño del producto de carbono puro todavía estaba contenido en los cinco vasos de precipitado de un litro originales, inmerso en un volumen de la solución justo lo suficientemente grande como para cubrir el material sólido. En este punto, la mayor parte de la masa de producto estaba contenida en este corte grueso en los cinco vasos de precipitado separados. Aunque gran parte del material del primer

tratamiento con HCl aún necesita filtrarse, el tiempo requerido debe ser más o menos el mismo, ya que hay mucho menos líquido sobrenadante que debe pasar a través del filtro de vidrio sinterizado. Además, el tamaño de partícula de los sólidos es mayor, por lo que el cegamiento debido al material sólido debería ser menos problemático que con el corte más fino del producto sólido.

Los sólidos, junto con el líquido sobrenadante, se transfirieron a un filtro. Cuando fue necesario se utilizó metanol para transferir cualquiera de los materiales desde el vaso de precipitado al filtro. El volumen del filtro se llenó entre 30%-40% con sólidos y el sobrenadante se dejó separar a través del filtro.

Después que el material en el filtro se hubo secado parcialmente, se enjuagó y agitó con alrededor de 100 ml de metanol y se dejó filtrar. El lavado con metanol se repitió entre 3-4 veces. En este punto el sólido debería contener una alta concentración de material de carbono puro.

Los sólidos se transfirieron desde el filtro a un vaso de precipitado de un litro limpio en espera del segundo tratamiento con HCl.

Todos los sólidos restantes en los cinco vasos de precipitado originales se procesaron usando este método. El volumen de material fue lo suficientemente grande como para que se necesitaran dos vasos de precipitado de un litro para el segundo tratamiento del corte grueso del producto de carbono con HCl.

6. Segundo Tratamiento Ácido del Corte Grueso del Producto de Carbono con HCl y Enjuagues de Alcohol:

Los dos vasos de precipitado que contenían el corte grueso de los sólidos del Ejemplo 5 se llenaron con HCl concentrado, se agitaron en una placa de agitación magnética, y se dejaron reaccionar durante alrededor de 40 horas.

Después del tratamiento HCl, los sólidos se dejaron sedimentar durante la noche para reducir al mínimo el tiempo necesario para filtrar el gran volumen de líquido.

Todo el contenido de los vasos de precipitado de sólidos gruesos fueron filtrados utilizando los mismos métodos que en los pasos anteriores usando múltiples sistemas de matraz de filtración/vacío.

Una vez que se extrajo la mayoría de la solución desde el material sólido en el vaso de precipitado, éste se lavó y se agitó en el filtro con alrededor de 100 ml de metanol entre 8-12 veces. Esto eliminó la mayoría, si no todas, las impurezas de la superficie de los productos de carbono puros.

Después de que los sólidos del producto de carbono fino se secaron en el filtro bajo vacío, se transfirieron a un vaso de precipitado de forma alargada Berzelius de 600 ml para ser sometidos a pasos de limpieza y refinado adicionales. En este punto, el corte grueso sólo debe contener el producto de carbono puro con cantidades traza de impurezas, la mayor parte de las cuales están probablemente atrapadas entre las hojas apiladas de grafeno.

7. Tratamiento por Sonicación y Separación por Velocidad de Sedimentación del Producto de Carbono Puro del Ejemplo 5:

La sonicación es el método en que se aplica la energía del sonido a un sistema, en este caso la aplicación de energía del sonido a un vaso de precipitado lleno de una solución que contiene partículas sólidas, incluyendo pilas hojas bidimensionales. La sonicación es un método ampliamente utilizado para agitar y dispersar soluciones que contienen partículas sólidas. También es una técnica utilizada para dispersar grafeno comprado en el comercio, el que llega en forma de grandes piezas de láminas de grafeno aglomeradas. Esta aglomeración es normal, ya que las láminas de grafeno se secan.

Para el proceso de limpieza y separación del Ejemplo 5, los sólidos en los vasos de precipitado de partículas finas y de partículas gruesas se sumergieron en metanol y los vasos de precipitado se suspendieron en un baño ultrasónico Cole-Parmer 8854. Además de la dispersión de los sólidos, se cree que la energía ultrasónica con sólidos sumergidos en el metanol de baja tensión superficial permitirá que el líquido penetre extensivamente en las áreas ubicadas entre las láminas de grafeno. La penetración del metanol entre las láminas de

grafeno disolverá y eliminará la mayoría de los iones de calcio y otras impurezas que quedaban en el producto de carbono final.

Otra posible ventaja del tratamiento de sonicación del producto es la exfoliación de las láminas de grafeno. También se han realizado investigaciones sobre la exfoliación de grafeno utilizando diversos solventes. Por lo tanto, se esperaba que se produjera exfoliación durante el tratamiento de sonicación, pero no estaba claro cuan extensa sería ésta. Si las láminas de grafeno se exfolian, entonces la eliminación de cualquier impureza de entre las hojas mientras están apiladas será mucho más efectiva y eficiente. Además, el grafeno exfoliado se puede extender como una película, y la calidad del material producido se puede evaluar con mayor precisión.

Durante esta sección del proceso, además del tratamiento de sonicación, el material sólido también se separó por tamaño de partícula. Cuando los vasos de precipitado se retiraron del baño de ultrasonidos, se agitaron usando una barra de agitación magnética. La agitación se detuvo y el líquido sobrenadante con sólidos en suspensión se dejó decantar en un vaso de precipitado o directamente en el filtro de vidrio sinterizado. Normalmente sólo hubo una breve cantidad de tiempo (no más de unos pocos minutos) para dejar que las partículas más grandes sedimenten desde la solución sobrenadante. Durante el poco tiempo de sedimentación, las partículas más grandes suspendidas en la solución durante la agitación sedimentaron hasta el fondo del vaso de precipitado antes que las partículas más pequeñas, las que se mantuvieron suspendidas por un largo período de tiempo. Por lo tanto, las partículas sólidas suspendidas en la solución sobrenadante serán, en promedio, el material de tamaño de partícula más pequeño. Así es como se llevó a cabo la separación del material de carbono producido según sus distintos tamaños de partícula.

El siguiente es el procedimiento utilizado para el tratamiento de sonicación y de separación por tamaño de partículas del material sólido del Ejemplo 5:

Tanto los vasos de precipitado de tamaño de partícula fino como grueso se suspendieron en el baño de ultrasonidos. Por suspendidos en el baño, se entiende que se mantuvieron en su lugar usando una abrazadera de fijación de laboratorio. Los vasos de precipitado se llenaron más o menos hasta la mitad del alto con metanol.

Durante el primer día, el baño de ultrasonidos se dejó funcionar durante una hora. Los vasos de precipitado se agitaron periódicamente durante esta hora para reorganizar cuáles de las partículas sólidas estaban más cerca de la superficie de vidrio del vaso de precipitado o más cerca de la fuente de la energía sónica.

Los vasos de precipitado se retiraron del baño de ultrasonidos, se secaron, y se colocaron en placas de agitación magnética. Las partículas sólidas se agitaron durante 10-15 minutos. Luego, los vasos de precipitado se retiraron de las placas de agitación y se colocaron de nuevo en el baño de ultrasonidos durante otra hora. Este proceso se repitió varias veces durante un día entero.

Al final del día, los vasos de precipitado se colocaron en la campana y las partículas sólidas se dejaron sedimentar durante la noche.

A la mañana siguiente, el líquido sobrenadante que casi no contenía sólidos se decantó a través de dos filtros separados, uno para el carbono de tamaño de partícula fino y uno para el carbono de tamaño de partícula grueso.

Los vasos de precipitado se llenaron hasta la mitad del alto con metanol y se colocaron en el baño de ultrasonidos para tratamiento de sonicación adicional.

En este punto, el tratamiento de los dos vasos de precipitado diverge. Ambos vasos de precipitado de material continuarán recibiendo tratamientos de sonicación, pero las partículas más pequeñas en suspensión en el líquido sobrenadante del vaso de precipitado de sólidos gruesos se decantarán antes de permitir que las partículas sedimenten separándose de la solución. Las partículas sólidas decantadas del producto de carbono del vaso de precipitado gruesos serán entonces filtradas y enjuagadas con metanol antes de ser añadidas al vaso de precipitado de partículas finas para continuar el procesamiento. Este proceso permite que las partículas de carbono más pequeñas (en promedio) de la porción gruesa del producto sean removidas y se añadan a la porción fina del producto. La separación no será perfecta, pero la mayor parte del producto más fino de carbono estará contenido en el vaso de precipitado de partículas finas.

Después de una hora en el baño ultrasónico, el vaso de precipitado gruesos se retiró y se colocó en agitación durante varios minutos. A continuación, el vaso de precipitado gruesos se retiró y se dejó sedimentar durante varios minutos adicionales.

Los sólidos y el líquido sobrenadante se decantaron entonces en el filtro. El líquido se transfirió a través del filtro dejando atrás los sólidos.

Una vez que los sólidos en el filtro se secaron parcialmente al vacío, se lavaron 3-4 veces con metanol para eliminar cualquier contaminante residual de la superficie.

Después de lavar el corte fino de los sólidos provenientes del vaso de precipitado de gruesos, éste fue transferido a los vasos de precipitado de finos.

Luego el vaso de precipitado de gruesos decantados se llenó parcialmente con metanol y se colocó de nuevo en el baño ultrasónico. La energía de sonicación continuó dispersando los sólidos permitiendo que las partículas más pequeñas se suspendieran en la solución. Estas partículas siguieron siendo separadas hasta que el material de tamaño de partícula más pequeño se transfirió desde el vaso de precipitado de partículas gruesas al vaso de precipitado de partículas finas.

Este proceso se continuó hasta que las partículas agitadas en el vaso de precipitado gruesos sedimentaron y se separaron de la solución muy rápidamente (casi inmediatamente). Esto indicó que los sólidos de tamaño de partícula más pequeño se habían removido desde el corte grueso del producto hacia el corte fino del producto.

El objetivo detrás de esta técnica de separación fue generar una cantidad razonable de producto de carbono puro en su mayoría del tamaño de partícula más fino. Esto se hizo para preparar un producto de tamaño de partícula fino para el análisis adicional del producto, y consistió en someter al material a un extenso proceso de limpieza para eliminar contaminantes.

Durante los varios días que duró la separación por tamaño de partícula, el vaso de precipitado de partículas finas continuó recibiendo tratamiento de sonicación.

Cada 2-3 horas, el vaso de precipitado de sólidos finos se sacó del ultrasonido y se dejó sedimentar durante alrededor 15 minutos.

El líquido sobrenadante se decantó en un montaje de filtro/vacío. Después de que el líquido fue removido, los sólidos se lavaron varias veces con metanol y luego se añadieron de vuelta al vaso de precipitado de partículas finas para tratamiento adicional de sonicación.

Cuando se completó la separación por tamaño de partícula, todo el contenido del vaso de precipitado de tamaño de partícula fino se transfirió a los distintos filtros. En cada uno de los filtros, el producto de carbono de tamaño de partícula fino se lavó varias veces con metanol y se dejó secar al vacío.

Una vez que los sólidos en los filtros se secaron, se colocaron en el interior del horno de secado a 105°C para eliminar cualquier metanol restante u otra humedad.

Cuando el producto se secó completamente, los filtros se retiraron de la estufa de secado y se dejaron enfriar.

El producto se pesó y se transfirió a un recipiente de muestras de Producto de Carbono de Tamaño de Partícula Fino.

En las FIGS. 33-45 se muestra adicionalmente la caracterización de la gran pieza de producto del producto de reacción de material de carbono elemental.

En la FIG. 33 muestra una comparación entre la pieza muy grande del Ejemplo 5 y grafeno comercial de tamaño mucho más pequeño.

La FIG. 34 es una primera imagen de SEM que muestra una vista superior de una gran pieza de producto de carbono (Muestra C) (barra de escala, 200 micrones). La FIG. 34 muestra una imagen ampliada de una pieza de gran grafeno producida en el Ejemplo 5. La imagen muestra el borde de la pieza sólida que se extiende más allá del rango de la imagen. También muestra un fragmento de una pieza en forma de hexágono de carbono elemental. Es típico encontrar hexágonos de carbono elemental con un área de sección transversal de alrededor de 50 μm . Esta es más menos el área de la sección transversal del

fragmento vista en la imagen y se utiliza junto con el borde de la pieza para dar una representación de la gran escala de esta pieza de carbono en una imagen de SEM.

La FIG. 35 es una segunda imagen de SEM que muestra la Muestra C con una vista en perspectiva (barra de escala, 200 micrones). La FIG. 35 muestra el borde de la pieza de carbono elemental mostrada en la FIG. 34. A ojo desnudo, se podía ver que las piezas grandes de carbono elemental producidas en el Ejemplo 5 tenían una forma bidimensional. La FIG. 35 muestra el borde o la profundidad de la pieza bidimensional. También muestra que la pieza sólida parece estar hecha de hojas individuales de carbono elemental o grafeno.

La FIG. 36 muestra los espectros Raman para la Muestra C. Estos son espectros Raman generados a partir de diferentes muestras superpuestos uno encima del otro. El pico G y el pico 2-D son más o menos de la misma altura. Esto es único, ya que otros espectros Raman observados del material producido usando este proceso generaron un espectro Raman donde el pico G es bastante mayor que el pico 2-D. Esto indica que para esta muestra en el Ejemplo 5, la muestra es más delgada a nivel atómico en la tercera dimensión y que este material tiene características diferentes de los otros materiales producidos usando esta tecnología de celda galvánica.

La FIG. 37 es una imagen de SEM que muestra la Muestra C y la morfología del material dentro de las grietas (barra de escala, 40 micrones). La FIG. 37 es una imagen ampliada de la FIG. 35. La FIG. 35 parece mostrar varias capas compuestas (dos o tres) formadas por varias capas más pequeñas. En entre las capas más grandes de la FIG. 37 hay hexágonos de grafeno contenidos dentro de la grieta. Estos hexágonos tienen un tamaño de partícula de sección transversal muy comúnmente visto que es de alrededor de 50 μ m.

La FIG. 38 muestra una micrografía óptica de la vista superior de la Muestra C (barra de escala, 390 micrones). La FIG. 38 muestra una imagen óptica de toda la pieza de carbono. A partir de esta imagen, puede verse claramente que estas no son escamas diminutas de grafeno (del orden de micrones o decenas de micrones) coaguladas juntas porque se ha secado y no estaba en solución. También muestra el tamaño total de la partícula de carbono elemental dado por la barra de escala en la parte inferior derecha de 390 micrones.

La FIG. 39 muestra una micrografía óptica de la vista en perspectiva del borde de la Muestra C (barra de escala, 240 micrones). La FIG. 39 muestra la misma pieza de grafeno que la FIG. 38. Sin embargo, en la FIG. 39, el ángulo de la imagen óptica está rotado con respecto a la perpendicular, de modo que se puede observar la tercera dimensión. Esta imagen muestra además la naturaleza bidimensional apilada de la partícula grafeno grande.

La FIG. 40 es una imagen de SEM que muestra la Muestra C (barra de escala, 30 micrones). La FIG. 40 muestra una imagen del carbono elemental producido en el Ejemplo 5. La FIG. 41 es una imagen ampliada de la misma pieza de carbono. Las cosas más interesantes de estas dos imágenes de SEM son las pequeñas aletas como proyecciones que salen desde la superficie. En la FIG. 41, también es interesante observar la orientación de la partícula en general. Algunos de ellas parecen ser perpendiculares entre sí, mientras que otras parecen estar en ángulos bastante consistentes.

Estas imágenes, y otras imágenes mostradas en este documento, muestran evidencia de materiales de carbono elemental y materiales de grafeno específicos que pueden producirse usando esta tecnología.

Además, en las FIGS. 42-45, se muestran ejemplos comparativos, para diferentes barras de escala, de los materiales de carbono elemental obtenidos a partir de los métodos térmicos de la técnica anterior (Solicitud norteamericana N° 14/213533 y la solicitud PCT PCT/US2014/028755) en comparación con el Ejemplo 5.

Ejemplo 6

Para este experimento se usó la misma configuración básica que en los Ejemplos 1 y 2 con el pequeño reactor de vidrio mostrado en la FIG. 17. Sin embargo, hay tres diferencias principales entre los Ejemplos 1 y 2 y este ejemplo. La primera es que el ánodo y el cátodo en la reacción estaban ambos conectados a un potencióstato que aplicaba un voltaje externo al sistema de reacción. El voltaje externa aplicado, a su vez podía alterar el potencial químico de la reacción. La segunda diferencia importante estaba en el propio aparato. Los tapones de vidrio que sostenían los dos electrodos fueron reemplazados por grandes tapones de goma. Este cambio se hizo porque estos últimos eran más efectivos en el sellado del ambiente

de reacción y además permitió cambiar y alterar rápidamente cuatro configuraciones diferentes entre los experimentos. Por ejemplo, las tapas de vidrio en los Ejemplos 1 y 2 no pudieron acomodar un electrodo de referencia. Una simple alteración de los tapones de goma permitiría que cada celda acomodara el electrodo de referencia o cualquier otro elemento necesario para realizar el experimento. La tercera diferencia importante fue que en este experimento se usó etanol como solvente a diferencia del metanol que se usó en los Ejemplos 1 y 2.

Se fabricó un nuevo ánodo idéntico al ánodo utilizado en los Ejemplos 1 y 2. Se incluyó un colador de té en forma de bola esférica sostenido por una barra, donde una cara rotaba para sellar el colador. Este colador incluyó un acero al carbono con un revestimiento de acero inoxidable. Fue seleccionado para los experimentos iniciales, ya que reunía fácilmente los requisitos del experimento. Estos requisitos eran contener el carburo y proporcionar una superficie conductora de electricidad y tener una mayor resistencia a la corrosión que el acero al carbono. Una varilla de acero inoxidable 316 de 5/8 cm (1/4 de pulgada) se conectó al colador de té y se perforó un agujero en el lado para ventilar cualquier acumulación de presión en la celda de carburo. La varilla de acero inoxidable se hizo pasar a través del tapón de goma y sostuvo el ánodo dentro de la celda. La parte superior del tubo se conectó a un burbujeador que proporcionó una separación entre el medio ambiente de reacción y el medio ambiente en el laboratorio.

La primera celda se llenó con el etanol seco hasta una altura de 10,16 cm (4 pulgadas) o 2,54 cm (1 pulgada) por encima del tubo de conexión. Se agitó sal anhidra de cloruro de zinc (ZnCl_2) en el etanol seco hasta que se saturó la solución. La tapa de la celda, que estaba equipada con una varilla de zinc elemental de 5/8 cm (1/4 de pulgada) de diámetro se fijó en su lugar con grasa de vacío en la junta de vidrio esmerilado para sellar la celda de zinc. La parte inferior del electrodo de zinc elemental se sumergió en la solución de ZnCl_2 /etanol.

La segunda celda también se llenó con el etanol seco hasta una altura de 10,16 cm (4 pulgadas) o 2,54 cm (1 pulgada) por encima del tubo de conexión. La sal anhidra cloruro de zinc (ZnCl_2) se agitó en el metanol seco hasta que la solución se saturó.

Luego se preparó el carburo de calcio (CaC_2) mediante la reducción del tamaño de partícula de las piezas individuales a un tamaño de menos de 1 centímetro. Para este ejemplo, el carburo de calcio se molió y se trituró a un tamaño de partícula entre una malla 3,5 y 14. El carburo de calcio se adquirió de Acros Organics y el nombre del producto era Carburo de Calcio, 97+% (CAS: 75-20-7 y Código: 389790025). El carburo de calcio no fue tratado ni purificado antes del inicio del experimento.

Luego el CaC_2 se colocó herméticamente dentro la esfera de malla de acero inoxidable hueca del electrodo de carburo que había sido ajustado en la tapa de la celda de carburo. La tapa de la celda de carburo se fijó en su lugar en la junta de vidrio esmerilado para sellar la celda de carburo. La esfera de malla que contiene el carburo de calcio fue completamente sumergida en la solución de CaCl_2 /metanol. Un tubo Tygon fue conectado al extremo abierto de la tubería de acero inoxidable en el electrodo de carburo. Una válvula pinch se utilizó para sellar completamente la celda carburo del medio ambiente.

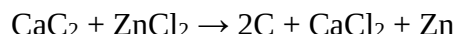
La tapa de la celda de cátodo se preparó con dos aberturas. La primera abertura estaba en el centro de la celda y contenía la varilla de zinc elemental que se sumergió en una solución de etanol seco y cloruro de zinc. La segunda orificio estaba a alrededor de la mitad de camino entre el centro de la celda y la pared. Esta abertura contenía la celda de referencia de Ag/AgCl_2 cuya punta también se sumergió en la solución. El ánodo, el cátodo y los electrodos de referencia se hicieron encajar perfectamente y sellaron los hoyos en el tapón de goma de las tapas de las celdas.

Una vez que ambas celdas estuvieron selladas y los electrodos colocados en su lugar, un potencióstato y un amperímetro se conectaron en serie entre los electrodos de zinc y CaC_2 . El potencióstato era un módulo de potencia (BAS) modelo PWR-3 de bioanalytical systems Inc.

La válvula de venteo entre el electrodo de carburo y el burbujeador de vapor se abrió para permitir que todo el vapor producido saliera de la celda de carburo. A continuación, ambas placas de agitación magnéticas se encendieron para agitar la solución en cada una de las celdas. Por último, la válvula en el tubo de vidrio que conectaba las celdas se abrió para

permitir que los iones fluyeran entre las dos celdas. El voltaje y la corriente se midieron usando el multímetro para asegurarse que la reacción estaba realmente desarrollándose.

La reacción que se esperaba que ocurriera era:



En esta reacción, el Zn^{+2} se reduce a zinc elemental. El anión de carburo se oxida a carbono elemental. El potencial de reducción estándar de cualquiera de las medias celdas en etanol no es conocido. Se ha observado que esta reacción se produce de forma espontánea a temperatura ambiente.

Con un potencial aplicado de 0 V, se midió una corriente de 5 uA. Se aplicó un voltaje de 14V. La corriente aumentó de 5 uA a 100 uA. Esto es significativo, ya que implica un aumento de la velocidad de reacción. La celda de zinc se volvió transparente a medida que avanzaba la reacción, lo que implicaba que el cloruro de zinc se estaba consumiendo. Se añadió más zinc, hasta que no quedó cloruro de zinc sin disolver en la celda. La corriente aumentó a 150 uA. A medida que continuó la reacción, la corriente aumentó de manera constante a 200 uA. Esto probablemente se debe a la formación de cloruro de calcio en la celda de calcio. La producción de cloruro de calcio debería aumentar la conductividad del electrolito. Se dejó que la reacción continuara durante 4 días. Después de que en el cuarto día, ambas celdas estaban de un color blanco opaco, y la corriente había aumentado a 280 uA. La reacción se detuvo. Se vaciaron ambas celdas, y los productos se limpiaron con ácido.

La reacción pareció producirse como estaba predicho. No está claro si algo de metal zinc se depositó en la varilla de zinc. La celda de calcio es probable haya tomado un color blanco debido al exceso de óxido de calcio y cloruro de calcio. Se formaron varias piezas grandes de carbono en la reacción. Algunas de las piezas parecían ser muy planas, similares al grafeno producido en las reacciones anteriores. El electrodo de acero inoxidable parecía no haber sufrido cambios por la reacción. Las reacciones anteriores causaron una corrosión significativa en el acero inoxidable de baja calidad.

La muestra se retiró de la celda de calcio y se filtró en un filtro de fibra de vidrio. A continuación, la muestra se colocó en HCl 1 M hasta que el burbujeo de acetileno cesó. La muestra se filtró de nuevo. Luego la muestra se colocó en HCl concentrado y se agitó durante alrededor de 1 minuto. La muestra se filtró de nuevo en un filtro de fibra de vidrio. A continuación, la muestra se lavó con alcohol (una mezcla de alcohol metílico y etílico) en el filtro. Se usaron aproximadamente 200 ml de alcohol. La muestra se enjuagó con este alcohol 10 veces. Finalmente, la muestra en el filtro, se colocó en un horno de secado (80°C) durante una hora. A continuación, la muestra se analizó bajo el SEM y usando espectroscopia Raman.

El producto del producto de reacción de material de carbono elemental se muestra además en las FIGS. 46-51, que se describen a continuación.

La FIG. 46 es una primera imagen de SEM que muestra el producto de carbono en el Ejemplo 6 con el uso de un potencióstato, La Muestra D (barra de escala de 10 micrones). Hay al menos dos aspectos interesantes de la FIG. 46. El primero es que muestra una aleta o proyección de material de carbono elemental que parece estar más o menos 90° o perpendicular a las superficies a las que está unida. El segundo aspecto es que la aleta o proyección parece ser muy delgada en la tercera dimensión en relación con las otras dos dimensiones.

La FIG. 47 es una imagen de SEM que muestra el producto de carbono en el Ejemplo 6 con el uso de un potencióstato, Muestra D (barra de escala de 5 micrones). La FIG. 47 muestra hexágonos de grafeno estratificados con un tamaño de partícula aumentado.

La FIG. 48 es una imagen de SEM que muestra el producto de carbono en el Ejemplo 6 con el uso de un potencióstato, Muestra D (barra de escala de 50 micrones). Lo más interesante de la FIG. 48 es las diferentes características de material de carbono elemental en diferentes puntos de la partícula. La FIG. 48 parece ser una partícula sólida de carbono elemental. En el lado izquierdo hacia la parte superior tiene una apariencia texturada con material proyectándose desde la superficie. En el lado derecho de la partícula parece ser más suave en la superficie. Esto representa la posibilidad de producir carbono elemental con características diferentes en la misma partícula.

La FIG. 49 tiene dos imágenes de SEM que muestra el producto de carbono en el Ejemplo 6 con el uso de un potenciostato, Muestra D (barra de escala de 50 y 10 micrones). La imagen de la izquierda (A) es una partícula bidimensional de carbono elemental o grafeno. La imagen de la derecha (B) muestra una parte ampliada que muestra la profundidad o tercera dimensión de la partícula. Parece tener cuatro capas alternas que parecen correr en diferentes direcciones. Esta figura también representa la posibilidad de producir partículas de carbono elemental con diferentes características y orientaciones.

La FIG. 50 tiene dos imágenes SEM que muestra el producto de carbono en el Ejemplo 6 con el uso de un potenciostato, Muestra D (barra de escala de A: 20 micrones y B: 10 micrones). Lo más interesante de la FIG. 46 es el grosor o la profundidad en la tercera dimensión. La FIG. 50 muestra material de carbono elemental que parece ser muy delgado en la tercera dimensión con respecto a las primeras dos dimensiones. Este carbono elemental representa también la posibilidad de producir estructuras tridimensionales de carbono elemental que en su mayoría es “espacio vacío”.

La FIG. 51 es una imagen de SEM que muestra el producto de carbono en el Ejemplo 6 con el uso de un potenciostato, Muestra D (barra de escala de 10 micrones). La FIG. 51 muestra una pieza de carbono elemental hibridada en forma sp^3 . Tiene características claramente muy diferente de las pilas tridimensionales de material tipo grafeno.

La FIG. 52 muestra una imagen del material a granel producido en el Ejemplo 6. Aunque todavía hay un alto porcentaje de carbono que parece amorfo, la cantidad de carbono cristalino es mucho mayor que todo lo visto en las reacciones térmicas anteriores (solicitud norteamericana. N° 14/213.533 y la solicitud PCT PCT/US2014/028755). Esta es aproximadamente la misma cantidad de material observado en los ejemplos anteriores. Sin embargo, la estructura cristalina es diferente. Hay formas de variado aspecto y más bien definidas que incluyen láminas o placas bidimensionales de carbono elemental. El material fibroso que se ve en el lado derecho de la imagen es la contaminación del filtro usado durante las operaciones de separación y purificación.

La FIG. 53 muestra una imagen ampliada del material cristalino de carbono elemental que se ve en el cuarto superior derecho de la FIG. 65. Póngase atención a las capas bidimensionales bien definidas de este material.

La FIG. 54 proporciona una imagen ampliada adicional de la FIG. 53 en una escala de 10 μm . Esta muestra más claramente la estructura bidimensional apilada del material.

La FIG. 55 proporciona una imagen de una pieza compuesta grande de carbono elemental en una escala de 100 μm . Esta estructura tridimensional es un compuesto de piezas tipo placa bidimensional de carbono elemental. Este material representa un material tridimensional con área superficial muy grande.

La FIG. 56 proporciona una imagen ampliada de la FIG. 55. Pónganse atención en cómo las piezas bidimensionales de carbono elemental forman la estructura.

La FIG. 57 muestra los espectros Raman en siete sitios diferentes tomadas de una muestra del material producido en el Ejemplo 6.

Ejemplo 7

El aparato fue diseñado para una reacción electroquímica con etanol con potencióstato, 3, un único cristal de CaC_2 .

Se configuró la reacción $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2||\text{CaC}_2/\text{CaCl}_2$ usando sales saturadas en etanol seco en ambos lados. El zinc se usó en forma de una barra de zinc. Un único cristal de CaC_2 se puso en la celda de CaCl_2 . La celda de Ag/AgCl_2 de referencia se colocó en la celda de zinc. El potencióstato y un amperímetro se conectaron en serie entre los electrodos de zinc y CaC_2 .

Los objetivos fueron continuar reuniendo información y datos para mejorar el funcionamiento del sistema de reacción de electrólisis, y producir material de carbono.

La reacción que se esperaba ocurriera es:



En esta reacción, el Zn^{+2} se reduce a zinc elemental. El anión de carburo se oxida a carbono elemental. El potencial de reducción estándar de cualquiera de las medias celdas en etanol no es conocido. Se ha observado que esta reacción se produce de forma espontánea a temperatura ambiente.

Con un potencial aplicado de 0 V, se midió una corriente de 150 uA. Esta es la corriente galvánica más alta medida hasta el momento. Cuando se aplicó un voltaje, la corriente no cambió hasta que se alcanzó un voltaje de 2,20V. Entonces, la corriente disminuyó rápidamente y cambió de signo a -150 uA a 2,50V.

La corriente aumentó constantemente hasta alrededor de 1000 uA. La celda de zinc se ve transparente, presumiblemente después de haberse consumido el cloruro de zinc. Se añadió más cloruro de zinc. La corriente aumentó a 1500 uA. La celda rápidamente se despejó de nuevo, y de nuevo, se añadió más cloruro de zinc. La corriente aumentó a 1800 uA. La celda se dejó funcionando durante la noche.

Al día siguiente, la corriente había alcanzado 2.300 uA. La pieza se retiró. La parte inferior de la pieza tenía una notable capa de negro en ella. Tras la adición de ácido en metanol, las piezas negras cayeron. No había un olor notable a acetileno hasta que se añadió la mezcla de ácido.

El material se filtró después de estar en HCl durante varios días. Las piezas grandes eran todavía observables.

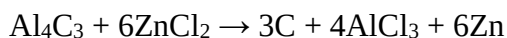
Ejemplo 8

El objetivo principal del Ejemplo 8, fue hacer reaccionar carburo de aluminio para producir carbono elemental usando el potencióstato para aplicar un voltaje externo forzado. Se utilizaron casi el mismo aparato y el mismo procedimiento experimental que en el Ejemplo 6. Los cambios realizados fueron para acomodar el carburo de aluminio que estaba en forma polvo de tamaño de partícula fino de malla -325. El carburo de aluminio

utilizado fue: Sigma-Aldrich; Carburo de aluminio; Polvo, -325 de malla, 99%; Número del producto: 241837; CAS: 1299-86-1.

Los cambios en el aparato se hicieron en la celda de carburo y el ánodo que contenía el carburo. En primer lugar, el colador de té en forma de bola fue reemplazado por una cesta de platino que contenía a un crisol de platino para contener el carburo de aluminio tipo polvo de tamaño de partícula pequeño. El contenedor de platino sustituyó el contenedor de acero inoxidable para eliminar cualquier efecto de superficie entre el contenedor y el carburo. Normalmente, el carburo de calcio se coloca en la cesta de malla de platino. Pero dado el pequeño tamaño de partícula del carburo de aluminio, la cesta de platino de malla sirvió de contenedor para un crisol sólido que contenía el carburo de aluminio. Se perforó un agujero de menor diámetro en un nuevo tapón de goma que actúa como una tapa para la celda de carburo. Un alambre de platino se hizo pasar ajustadamente a través del orificio y en el extremo del alambre al interior de la celda se fabricó un bucle. La cesta, que tenía un vástago de soporte unido con un gancho, se conectó al alambre de platino que salía de la celda de carburo. El alambre de platino fue entonces reconectado al potencióstato y al amperímetro. En experimentos anteriores se observó que no se producía ningún vapor que necesitase ser ventilado desde la celda de carburo. Por lo tanto, ya no había necesidad de usar el burbujeador o el tubo hueco que salía de la celda para ventilar los vapores formados.

La reacción que se esperaba ocurriera es:



En esta reacción, el Zn^{+2} se reduce a zinc elemental. El anión de carburo se oxida a carbono elemental. El potencial de reducción estándar de cualquiera de las medias celdas en etanol no es conocido. Se ha observado que esta reacción se produce de forma espontánea a temperatura ambiente. Se añadió CaCl_2 a la celda de aluminio para proporcionar conductividad y disponibilidad de aniones cloruro.

Se aplicó un voltaje externo forzado de 1,0 V. Inicialmente, se midió una corriente de 580 μA . La corriente aumentó de manera constante a partir de este valor. Todo el exceso de

ZnCl_2 se disolvió o se consumió dentro de unos pocos minutos. La celda de aluminio adquirió un color blanco opaco. Eventualmente, se formó una capa transparente en la parte inferior de la celda de aluminio. Cabe señalar, que ya que el Al_4C_3 es un polvo fino, no se usó agitación en la celda de aluminio, ya que podría hacer que el carburo saliera del crisol.

Los productos de la reacción fueron sometidos a las mismas operaciones de limpieza y purificación que en el Ejemplo 6 con una excepción. Debido al problema con la contaminación, el filtro de fibra fue reemplazado con un filtro de plata. El filtro de plata proporcionó la misma eficiencia con una alta velocidad de flujo, pero era estructuralmente mucho más sólido y no contaminó las muestras producidas. Algo que se observó en el caso de la reacción de carburo de aluminio, es que se recuperó menos carbono elemental debido a la estequiometría de la reacción química. Dado que se recuperó menos, el análisis se realizó sobre la muestra recogida en el filtro. Por lo tanto, no se pudo determinar un peso exacto para este experimento. Una estimación para la recuperación sería alrededor de una décima parte de un gramo. La muestra se analizó usando espectroscopia de SEM y Raman.

La FIG. 68 es una imagen de SEM de la muestra a granel producida en el Ejemplo 8. Parece ser que un alto porcentaje del material producido era carbono amorfo con un menor porcentaje de carbono cristalino tal como en las reacciones térmicas (solicitud norteamericana N° 14/213.533 y solicitud PCT PCT/US2014/028755). Parece ser que una cantidad ligeramente mayor del material era cristalino en contraposición con el material amorfo tal como se produjo en las reacciones térmicas. Sin embargo, esto no está del todo claro porque el carburo de aluminio estaba en forma de polvo de malla -325.

La FIG. 69 es una imagen del material cristalino producido en el Ejemplo 8. Dos cosas que observar son la pieza de material bidimensional curvado y la forma, estructura, y la apariencia general de la otra pieza de carbono elemental. Estas imágenes de SEM son únicas en el hecho que dos piezas de carbono elemental con características que aún no se habían observado se pueden ver una al lado de la otra.

La FIG. 70 es el espectro Raman de los productos producidos en el Ejemplo 8. Esta imagen muestra evidencia de la presencia de picos de carbono hibridado de forma sp^2 estándar. Además, hacia el lado izquierdo del espectro, hay picos adicionales que no están

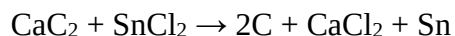
bien definidos. Estos picos pueden indicar formas adicionales de carbono, pero también podría ser contaminantes o productos no deseados de la reacción que no fueron extraídos en las operaciones de separación y purificación o simplemente contaminantes en el carburo. En este experimento, las operaciones de separación y purificación fueron difíciles debido al pequeño tamaño de partícula del carburo de calcio usado como un reactivo.

Ejemplo 9

El objetivo principal del Ejemplo 9 fue realizar un experimento donde la celda estándar que incluye carburo de calcio sumergido en una solución de etanol y cloruro de calcio se hizo reaccionar con un cátodo de estaño elemental sumergido en una solución de etanol y cloruro estañoso. El segundo objetivo de este experimento fue aplicar un voltaje externo forzado a este sistema de reacción utilizando el potencióstato.

El mismo aparato y procedimiento se utilizó para el Ejemplo 9 que el que se utilizó en el Ejemplo 8, pero con tres diferencias. La primera diferencia es que el cátodo de zinc elemental sumergido en una solución de etanol y cloruro de zinc se reemplazó con un cátodo de estaño elemental sumergido en una solución de etanol y cloruro estañoso. La segunda fue que en el Ejemplo 9 se utilizó carburo de calcio en vez de carburo de aluminio. La tercera estuvo en el contenedor de carburo de platino utilizado como parte del ánodo, específicamente en el tamaño de partícula de carburo. El contenedor de carburo fue alterado simplemente quitando el crisol sólido de la cesta de malla. La cesta de malla incluyó un cilindro de malla abierto ubicado en la parte superior de alrededor de 1,91 cm ($\frac{3}{4}$ de pulgada) de diámetro y 5,08 cm (2 pulgadas) de alto. Una pieza sólida de carburo de calcio de alrededor de 2 centímetros se colocó dentro del contenedor.

La reacción que se esperaba ocurriera es:



En esta reacción, el Zn^{+2} se reduce a zinc elemental. El anión de carburo se oxida a carbono elemental. El potencial de reducción estándar de cualquiera de las medias celdas en etanol no es conocido. Se ha observado que esta reacción se produce de forma espontánea a

temperatura ambiente. Se añadió CaCl_2 a la celda de aluminio para proporcionar conductividad y disponibilidad de aniones de cloruro.

Se aplicó un voltaje externo forzado de 1,0 V. Inicialmente, se midió una corriente de 5100 μA . La corriente aumentó de manera constante a partir de este valor. Todo el exceso de ZnCl_2 se disolvió o se consumió dentro de unos pocos minutos. Esta corriente se mantuvo constante durante alrededor de 5 horas, y luego aumentó de manera constante a 8000 μA .

Al concluir la reacción, los productos de la celda de calcio se filtraron en un filtro de membrana de plata, después se trataron con HCl . El producto parece ser un polvo negro.

La FIG. 61 muestra una imagen de SEM de carbono elemental producido en el Ejemplo 9. El carbono parece tener una naturaleza apilada similar a la de las hojas de formas hexagonales. Sin embargo, es diferente, ya que no es consistente y parece estar “amontonado”.

La FIG. 62 muestra una imagen de SEM del carbono inclinado en un ángulo agudo. Esta es una imagen única, ya que muestra el material en el borde. En esta orientación, se puede ver claramente la naturaleza del ángulo del material.

La FIG. 63 representa los espectros Raman para el material producido en el Ejemplo 9.

Ejemplo 10

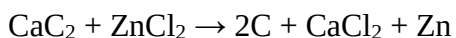
El Ejemplo 10 representa un experimento realizado usando un diseño renovado de un aparato de reacción de vidrio a escala de laboratorio pequeño fabricado recientemente. El nuevo reactor se puede ver en la FIG. 18. Se realizaron varias mejoras y cambios en el nuevo reactor. El objetivo principal del nuevo diseño del reactor fue dar cabida a una membrana de intercambio iónico utilizada en lugar del filtro de vidrio sinterizado del reactor de la FIG. 17. La membrana de intercambio iónico no sólo impide que los materiales sólidos migren entre las celdas, sino que no permite que se produzca transferencia de masa en absoluto. También es selectiva con respecto a la carga de los iones que son capaces de pasar a través de la membrana. Por ejemplo, una membrana permitirá que pasen cationes a través de ella y no

permitirá que pasen aniones. Otra membrana permitirá que pasen iones y se resistirá al paso de cationes.

Dado que la membrana de intercambio iónico necesitará ser reemplazada mientras que el filtro de vidrio sinterizado no lo necesitaba, el reactor fue diseñado como dos piezas conectadas con una abrazadera que se sellaron con una junta tórica y grasa de vacío. Esta conexión se hizo en el puente salino, donde la membrana de intercambio iónico podía ser reemplazada y alterada entre experimentos. También se colocó una llave de paso más grande en el puente salino, para acomodarse el mayor diámetro del puente salino y permitir una mayor migración de iones de una celda a la otra. Un cambio de diseño adicional del nuevo reactor fue que el diámetro de las dos celdas, el que se aumentó varios centímetros para facilitar una mejor agitación de la barra de agitación y acomodar una gama más amplia de ánodos y cátodos para pruebas futuras.

El cambio final del diseño del reactor fue añadir puertos adicionales en cada celda en el lado opuesto de la conexión con el puente salino. Estos puertos entran en la celda en un ángulo de 45° y se pueden sellar usando un tapón de vidrio ya que están dotados de juntas de vidrio esmerilado. Estos puertos son para dar cabida a los electrodos de referencia o para permitir el acceso a la celda o en caso de cualquier futura reacción.

La reacción llevada a cabo fue la reacción $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2 \parallel \text{CaC}_2/\text{CaCl}_2$ estándar configurada usando sales saturadas en etanol seco en ambos lados. El zinc estaba en forma de una barra de zinc. La varilla de zinc se sumergió en cloruro de zinc saturado en etanol junto con un electrodo de referencia Ag/AgCl_2 . El CaC_2 se dispuso como una sola pieza grande (alrededor de 2 cm). Se colocó en un crisol de platino que se colocó en la jaula de platino. La jaula se utilizó para proporcionar soporte para el crisol. La jaula y el crisol se sumergieron en una solución de CaCl_2 en etanol. El potencióstato se conectó al sistema de adquisición de datos. Se aplicó un voltaje de 1,0 V. La reacción que se esperaba ocurriera es:



En esta reacción, el Zn^{+2} se reduce a zinc elemental. El anión de carburo se oxida a carbono elemental. El potencial de reducción estándar de cualquiera de las medias celdas en

etanol no es conocido. Se ha observado que esta reacción se produce de forma espontánea a temperatura ambiente. Se añadió CaCl_2 a la celda de aluminio para proporcionar conductividad y disponibilidad de aniones de cloruro.

Después de dejar desarrollarse la reacción por varios días, la pieza de calcio se volvió de color blanco opaco y pareció formar capas. Cuando la pieza se colocó en ácido, algunas piezas negras se cayeron de la masa blanca más grande, y la masa blanca pareció no verse afectada por el ácido. Sin embargo, después de dejarse en el ácido durante 30 minutos, la pieza eventualmente se disolvió. Quedó muy poco material negro.

Al final de la reacción, la celda de calcio tomó un color amarillo claro. La celda de zinc tenía un color blanco translúcido. El crecimiento de zinc sobre la varilla fue considerable, y visible a través de la solución con una linterna. La membrana de intercambio iónico ganó un color marrón en el lado de calcio y un color negro en el lado zinc. El color negro, sin embargo, no estaba presente en el punto de contacto con el líquido. Sólo se presentó por encima del nivel del líquido.

La FIG. 64 muestra una imagen de SEM a una escala de 200 micrones de los productos de reacción del Ejemplo 10 o de la primera reacción utilizando una membrana de intercambio con el reactor renovado. El material tiene una apariencia similar a la del carbono amorfo. Sin embargo, como se verá en las próximas varias figuras, este material parece ser cristalino con un aspecto superficial como si el material hubiese sido “masticado”.

La FIG. 65 muestra una imagen ampliada del material observado en la FIG. 64 en una escala de 30 μm . Esta muestra más claramente que el material es carbono elemental cristalino y no el carbono elemental amorfo.

La FIG. 66 muestra una imagen aún más ampliada del material observado en las FIGS. 65 y 66 en una escala de 10 μm . Queda claro a partir de esta imagen que el material es cristalino y no el carbono amorfo.

La FIG. 67 muestra los espectros Raman partir del análisis de los productos del Ejemplo 10.

Ejemplo 11: Reacción de carburo de calcio con cloruro de zinc en metanol

La reacción del solvente orgánico fue una reacción relativamente simple usada para mostrar que el carburo de calcio era conductor y reaccionaría a temperatura ambiente en una solución de un solvente y una sal metálica disuelta.

El experimento se preparó en la atmósfera de argón controlada de la caja de guantes. Se colocó 300 ml de metanol seco en un matraz Erlenmeyer de 500 ml estándar. También se añadió 100 g de cloruro de zinc al matraz Erlenmeyer. Además se colocó una barra de agitación magnética en el matraz y se le ajustó un tapón de caucho para sellarlo. El carburo de calcio se trituró hasta obtener un tamaño de partícula grueso de alrededor de menos de 1 centímetro. Entonces, el carburo de calcio se añadió al matraz y se colocó el tapón de goma para sellar. El matraz sellado ahora contenía 20 g de carburo de calcio, 300 ml de metanol seco, 100 g de cloruro de zinc, y una barra de agitación magnética.

El matraz sellado fue retirado de la caja de guantes y se colocó sobre una placa de agitación. La reacción se dejó proceder durante tres días. A continuación, se detuvo y se retiró de la placa de agitación. El matraz se abrió y el contenido se sometió a las operaciones de separación y purificación convencionales. Después del procedimiento de limpieza y separación había muy poco producto restante. Esto era de esperar debido a la conductividad del carburo de calcio y la esperable baja velocidad de la reacción. No había suficiente material para ser analizado bajo el SEM y con espectroscopía Raman.

La FIG. 68 muestra una imagen de un material de carbono elemental que parece ser bidimensional y muy delgado. Esto se hace evidente por el hecho de que el haz de electrones puede “ver” a través del material.

La FIG. 69 muestra una pila muy consistente de láminas hexagonales de carbono elemental con un área de sección transversal de alrededor de 20 cm. Esta pila hexagonal está sentada encima de un pedazo más grande de lo que parece ser apilados bidimensionales de carbono elemental.

La FIG. 70 muestra una segunda pila bien definida de láminas hexagonales de carbono bidimensional. Esta imagen, junto con la FIG. 69, muestran que esta reacción es posible a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La FIG. 71 muestra el análisis Raman de una muestra de los productos del Ejemplo 11. Esta muestra además que es posible producir carbono elemental a temperatura ambiente a través de esta tecnología de reacción.

Ejemplo 12

El Ejemplo 12 describe la exfoliación de grafeno con tamaño de partícula pequeño en el baño ultrasónico con una energía de sonicación baja.

Una pequeña porción (alrededor de 0,1 g) de los productos limpios se colocó en tubos de centrífuga de vidrio que luego se llenaron con NMP. A continuación, el tubo de centrífuga se sumergió en un baño ultrasónico de potencia inferior (Cole-Parmer modelo: 8854). El grafeno en NMP se sometió a ultrasonidos durante cuatro horas y después se retiró del baño.

Después los tubos se centrifugaron y se examinaron. El NMP en los tubos con la muestra de tamaño de partícula más pequeño tenía grafeno exfoliado que permaneció en solución.

INSTRUMENTACIÓN: En los ejemplos de trabajo se utilizaron los siguientes instrumentos: microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4700 y un microscopio Renishaw in Via Raman.