

GRAFENO Y LA PRODUCCIÓN DE GRAFENO

PRIORIDAD

5 Esta solicitud reclama la prioridad de la Solicitud de Patente Alemana No. 102016202202.4 presentada el 12 de febrero de 2016 en la Oficina Alemana de Patentes y Marcas. El contenido completo de esta solicitud se incorpora en el presente documento como referencia.

ANTECEDENTES.

10 Esta descripción se refiere al grafeno y a la producción de grafeno, que incluye un aparato y un método para la expansión de grafito a grafeno.

15 El grafeno ideal es una capa de grafito de un átomo de espesor que es infinitamente grande y no contiene impurezas. En el mundo real, el grafeno es de tamaño finito e incluye impurezas. A pesar de estas imperfecciones, las propiedades físicas del grafeno del mundo real están dominadas por átomos de carbono con hibridación sp^2 que están rodeados por otros tres átomos de carbono dispuestos en
20 un plano en ángulos de 120° uno del otro, aproximándose así a una lámina infinita de carbono puro. Como resultado de esta estructura, el grafeno tiene una serie de propiedades físicas muy inusuales, que incluyen relaciones muy elevadas de módulo elástico a peso, alta conductividad térmica y eléctrica y un diamagnetismo grande y no lineal. Debido a estas propiedades físicas inusuales, el grafeno se puede utilizar
25 en una variedad de aplicaciones diferentes, incluidas las tintas conductoras que se pueden usar para preparar recubrimientos conductores, productos electrónicos impresos o contactos conductivos para células solares, condensadores, baterías y similares.

30 Aunque el grafeno idealizado incluye solo una única capa de átomos de carbono, las estructuras de grafeno que incluyen múltiples capas de carbono (por ejemplo, hasta 10 capas o hasta 6 capas) pueden proporcionar propiedades físicas comparables y se pueden usar eficazmente en muchas de estas aplicaciones. Por razones de conveniencia, tanto el grafeno de capa única atómica como tales
35 estructuras multicapa con propiedades físicas comparables se denominan aquí "grafeno".

Hay una variedad de diferentes tipos de grafeno y otros materiales de láminas carbonosas. Las características básicas de algunos de estos materiales se describen ahora.

Deposición de Vapor Químico: la Deposición de Vapor Químico (DVQ) se puede usar para producir monocapas de grafeno que tienen grandes tamaños de láminas y bajas densidades de defectos. En algunos casos, DVQ produce grafeno con múltiples capas. En algunos casos, la DVQ puede producir grafeno que tiene tamaños de láminas macroscópicas (por ejemplo, que se aproximan a 1 cm de longitud).

Los ejemplos del uso de DVQ para producir grafeno se pueden encontrar en *Science* 342: 6159, p. 720-723 (2013), *Science* 344: 6181, p. 286-289 (2014), y *Scientific Reports* 3, Art. No. : 2465 (2013). De acuerdo con el resumen de este último ejemplo, "la deposición química de vapor de grafeno sobre metales de transición se ha considerado como un paso importante hacia la realización comercial de grafeno. Sin embargo, la fabricación basada en metales de transición implica un paso inevitable de transferencia que puede ser tan complicado como la deposición del mismo grafeno."

Grafito Natural: el grafito se produce en la naturaleza y se puede encontrar en forma de lámina cristalina que incluye varias decenas o miles de capas. Las capas están típicamente en una secuencia ordenada llamada "apilamiento AB", donde la mitad de los átomos de cada capa se encuentran precisamente por encima o por debajo del centro de un anillo de seis átomos en las capas inmediatamente adyacentes. Debido a que las láminas de grafito son tan "gruesas", muestran propiedades físicas que difieren de las del grafeno y muchas de estas propiedades físicas son relevantes para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, las láminas de grafito son muy débiles en cizallamiento (es decir, las capas se pueden separar mecánicamente) y tienen propiedades electrónicas, acústicas y térmicas muy anisotrópicas. Debido a la interacción electrónica entre capas vecinas, la conductividad eléctrica y térmica del grafito es menor que la conductividad eléctrica y térmica del grafeno. El área de superficie específica también es mucho más baja, como se esperaría de un material con una geometría menos plana. Además, en espesores de láminas típicas, el grafito no es transparente a la radiación electromagnética en una variedad de diferentes longitudes de onda. En algunos

casos, las láminas de grafito pueden tener tamaños de láminas macroscópicas (por ejemplo, 1 cm de longitud).

Un ejemplo de una caracterización de sistemas basados en grafito por espectroscopía Raman se puede encontrar en *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, p. 1276-1290 (2007).

Óxido de Grafeno: la oxidación química o electroquímica de grafito a óxido de grafito seguida de exfoliación puede usarse para producir láminas de óxido de grafeno. Uno de los enfoques más comunes fue descrito por primera vez por Hummers et al. en 1958 y se conoce comúnmente como "método de Hummer". *J. Am. Chem. Soc.* 80 (6) p. 1339-1339 (1958). En algunos casos, el óxido de grafeno puede reducirse parcialmente para eliminar parte del oxígeno.

Sin embargo, el grabado oxidativo de grafito no solo separa las capas de grafeno entre sí, sino que también ataca la red de grafeno hexagonal. En general, el óxido de grafeno resultante es rico en defectos y, como resultado, muestra una conductividad eléctrica y térmica reducida, así como un módulo elástico reducido. Además, el grabado en el plano de las láminas de grafeno generalmente conduce a dimensiones laterales relativamente más pequeñas, con tamaños de láminas por debajo de unos pocos micrómetros. En algunos casos, el tamaño promedio de láminas de óxido de grafeno en una muestra polidispersa puede aumentarse usando métodos físicos tales como, por ejemplo, centrifugación.

Ejemplos de métodos para producir y/o manejar óxido de grafeno se pueden encontrar en *Carbon* 50 (2) p. 470-475 (2012) y *Carbon* 101 p. 120-128 (2016).

Exfoliación en fase líquida: Se pueden exfoliar láminas de material carbonoso a partir de grafito en un entorno químico adecuado (por ejemplo, en un disolvente orgánico o en una mezcla de agua y agente tensioactivo). La exfoliación generalmente se controla mediante la fuerza mecánica proporcionada por, por ejemplo, ultrasonidos o un mezclador. Ejemplos de métodos para la exfoliación en fase líquida se pueden encontrar en *Nature Materials* 13 p. 624-630 (2014) y *Nature Nanotechnology* 3, p. 563 - 568 (2008).

Aunque los investigadores que trabajan con técnicas de exfoliación en fase líquida a menudo se refieren a las láminas carbonosas exfoliadas como "grafeno", el

grosor de la gran mayoría de las láminas producidas por tales técnicas de exfoliación a menudo parece ser superior a 10 capas. Esto se puede confirmar utilizando, por ejemplo, técnicas de espectroscopia Raman. Por ejemplo, en Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401, una forma asimétrica de la banda Raman alrededor de 2700 centímetros recíprocos indica que estas láminas son más gruesas que 10 capas. De hecho, el grosor predominante de tales láminas a menudo parece estar en más de 100 capas, lo que puede confirmarse mediante difracción de rayos X, microscopía con sonda de barrido o microscopía electrónica de barrido. Como resultado de este gran espesor, las propiedades del material a menudo no corresponden con las propiedades esperadas del grafeno. En 10 capas, propiedades como la conductividad térmica se acercan a los valores de grafito a granel con apilamiento AB, como se describe en Nat. Mater. 2010, 9, 555-558. Las propiedades como el área de superficie específica también se escalan con la inversa del grosor de la lámina.

Exfoliación de grafito expandido: el grafito puede expandirse usando técnicas térmicas tales como, por ejemplo, irradiación de microondas. Las láminas de material carbonoso se pueden exfoliar del grafito expandido en un entorno químico adecuado (por ejemplo, en un disolvente orgánico o en una mezcla de agua y agente tensioactivo). La exfoliación generalmente se controla mediante una fuerza mecánica tal como, por ejemplo, ultrasonido o una fuerza de corte de un mezclador. Los ejemplos de métodos para la exfoliación en fase líquida de grafito expandido se pueden encontrar en *J. Mater. Chem.* 22 p. 4806-4810 (2012) y WO 2015131933 A1.

Aunque los investigadores que trabajan con exfoliación de grafito expandido a menudo se refieren a las láminas carbonosas exfoliadas como "grafeno", el grosor de la mayoría de estas láminas también parece ser superior a 10 capas e incluso superior a 100 capas. Las técnicas analíticas para determinar el espesor de las láminas exfoliadas de grafito expandido y las consecuencias de este grosor son similares a las descritas anteriormente con respecto a la exfoliación en fase líquida.

Reducción de grafito: el grafito se puede reducir y el grafeno se puede exfoliar en ambientes fuertemente reductores mediante, por ejemplo, la reducción de Birch en litio. A medida que el grafeno se reduce cada vez más, más y más átomos de carbono se hidrogenan e hibridan sp³. En teoría, la relación C/H atómica puede aproximarse a uno, es decir, el material resultante se convierte en grafano en lugar de grafeno. Ejemplos de métodos para la reducción de grafito se pueden encontrar

en *J. Am. Chem. Soc.* 134, p. 18689-18694 (2012) y *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, p. 754-757 (2013).

El litio y otros reductores que se pueden usar para reducir el grafito son muy fuertes, difíciles de manipular y difíciles de eliminar.

Expansión electroquímica: el grafeno también se puede producir por tratamiento catódico electroquímico. Los ejemplos de métodos para la expansión electroquímica se pueden encontrar en los documentos WO2012120264 A1 y *J. Am. Chem. Soc.* 133, p. 8888-8891 (2011). El entorno reductor también puede inducir la hidrogenación de las láminas resultantes, como se describe en *Carbon* 83, p. 128-135 (2015) y WO2015019093 A1. En general, la expansión electroquímica en condiciones convencionales a menudo no puede producir una cantidad significativa de láminas de grafeno con un espesor por debajo de 10 capas, lo que puede confirmarse mediante espectroscopia Raman.

Con el fin de validar las diversas técnicas analíticas descritas en este documento, se han utilizado diversos materiales como referencias.

Un primer material de referencia de este tipo es óxido de grafeno reducido obtenido de Graphenea SA (Avenida Tolosa 76, 20018 - San Sebastián, ESPAÑA). De acuerdo con la hoja de datos del producto Graphenea SA (disponible en https://cdn.shopify.com/s/files/1/0191/2296/files/Graphenea_rGO_Datasheet_2014-03-25.pdf?_2923), esta muestra es 77-87% carbono atómico, 0-1% hidrógeno atómico, 0-1% nitrógeno atómico, 0% azufre atómico, y 13 -22% oxígeno atómico. Se cree que el óxido de grafeno reducido en esta muestra fue producido por un Hummer modificado y una posterior reducción química. Por razones de conveniencia, este material se denomina aquí "GRAPHENEA RGO".

Se obtuvo un segundo material de referencia de este tipo de Thomas Swan & Co. Ltd. (Rotary Way, Consett, Condado de Durham, DH8 7ND, Reino Unido) bajo la marca registrada "ELICARB GRAPHENE". La hoja de datos para este material está disponible en <http://www.thomas-swan.co.uk/advanced-materials/elicarb%C2%AE-graphene-products/elicarb%C2%AE-graphene>. De acuerdo con esta hoja de datos, el grafeno en esta muestra fue producido por exfoliación con disolvente y el tamaño

de partícula está en el rango de 0,5 a 2,0 micrómetros. Por razones de conveniencia, este material se denomina "ELICARB GRAPHENE" en este documento.

Un tercer material de referencia de este tipo es grafito expandido (GE), producido por expansión térmica de compuestos de intercalación de grafito convencionales que se producen típicamente por oxidación química. Un ejemplo de grafito expandido es "L2136", un material no comercial puesto a disposición por Schunk Hoffmann Carbon Technologies AG (Au 62, 4823 Bad Goisern am Hallstättersee, Austria). La compañía no divulga detalles sobre la fabricación en este momento. Por razones de conveniencia, este material se denomina aquí "L2136".

RESUMEN

El grafeno y la producción de grafeno, que incluyen un aparato y un método para la expansión de grafito a grafeno, se describen en este documento.

En un primer aspecto, una composición incluye grafito deshidrogenado que comprende una pluralidad de láminas. Las láminas tienen al menos una lámina en 10 que tiene un tamaño superior a 10 micrómetros cuadrados, un grosor promedio de 10 capas atómicas o menos y una densidad de defectos característica de al menos el 50% de los espectros μ -Raman del grafito deshidrogenado obtenidos a una excitación de 532 nm con una resolución mejor que 1,8 centímetros recíprocos que tienen una relación de área D/G por debajo de 0,5.

En un segundo aspecto, una composición incluye grafito deshidrogenado que comprende una pluralidad de láminas que tienen al menos una lámina en 10 que tiene un tamaño superior a 10 micrómetros cuadrados, un coeficiente de valor de determinación de ajuste de pico simple 2D de espectros μ -Raman de grafito deshidrogenado obtenidos a 532 nm de excitación con una resolución superior a 1,8 centímetros recíprocos mayor que 0,99 para más del 50% de los espectros, y una densidad de defectos característica de al menos el 50% de los espectros μ -Raman del grafito deshidrogenado obtenidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor que 1,8 centímetros recíprocos que tienen una relación de área D/G por debajo de 0,5.

El primer o segundo aspecto puede incluir una o más de las siguientes características. Más del 60%, por ejemplo, más del 80%, o más del 85% de los

espectros μ -Raman del grafito deshidrogenado pueden tener un valor de coeficiente de determinación mayor que 0,99. Más del 40%, por ejemplo, más del 50% o más del 65% de los espectros μ -Raman del grafito deshidrogenado pueden tener un valor de coeficiente de determinación mayor que 0,995. Al menos una lámina en seis puede tener un tamaño superior a 10 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos una lámina en cuatro. Al menos una lámina de cada diez puede tener un tamaño superior a 25 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos dos láminas de cada diez. El grosor promedio puede ser de siete capas atómicas o menos, por ejemplo, cinco capas atómicas o menos. La densidad del defecto puede ser característica de al menos el 80% de los espectros obtenidos que tienen una relación de área D/G por debajo de 0,5, por ejemplo, al menos el 95% de los espectros obtenidos que tienen una relación de área D/G por debajo de 0,5. La densidad del defecto puede ser característica de al menos el 80% de los espectros obtenidos que tienen una relación de área D/G por debajo de 0,5, por ejemplo, al menos el 95% de los espectros obtenidos que tienen una relación de área D/G por debajo de 0,5. La densidad del defecto puede ser característica de al menos 50% de los espectros obtenidos que tienen una relación de área D/G por debajo de 0,2, por ejemplo, al menos 70% de los espectros obtenidos que tienen una relación de área D/G por debajo de 0,2. La densidad del defecto puede ser característica de que la relación de área media D/G sea inferior a 0,8, por ejemplo, inferior a 0,5 o inferior a 0,2. La composición puede ser un polvo particulado de láminas de grafito deshidrogenado, por ejemplo, un polvo particulado negro de láminas de grafito deshidrogenado. La pluralidad de las láminas del grafito deshidrogenado pueden arrugarse, doblarse o plegarse, por ejemplo, en donde la pluralidad de las láminas se ensamblan en una estructura tridimensional. El ancho medio completo máximo del pico G en espectros μ -Raman del grafito deshidrogenado obtenidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor que 1.8 centímetros recíprocos puede ser mayor que 20 centímetros recíprocos, por ejemplo, más de 25 centímetros recíprocos o más grande que 30 centímetros recíprocos. Los espectros μ -Raman del grafito deshidrogenado obtenidos a una excitación de 532 nm con una resolución superior a 1,8 centímetros recíprocos pueden mostrar un pico ancho en el rango entre 1000 y 1800 centímetros recíprocos con un ancho medio completo máximo de más de 200 centímetros recíprocos, por ejemplo, más de 400 centímetros recíprocos. Más del 1%, por ejemplo, más del 5% o más del 10% de las láminas pueden tener un grosor de más de 10 capas atómicas. La composición puede ser un compuesto, por ejemplo, en el que el compuesto incluye además carbón activado o en el que el compuesto incluye además un polímero. La composición puede ser un compuesto y

al menos 30%, por ejemplo, al menos 50% o al menos 70% de sitios de carbono hibridados sp³ de la composición son uno o más de los funcionalizados con un grupo químico que no es hidrógeno, reticulado con sitios de carbono hibridados sp³ de otras láminas, o modificados químicamente de otra manera.

5

Un electrodo puede incluir el compuesto del primer o el segundo aspecto. El electrodo puede ser parte de una batería o un condensador electroquímico, por ejemplo, una batería de litio, una batería de iones de litio, una batería de ánodo de silicio o una batería de sulfuro de litio.

10

En un tercer aspecto, una composición puede incluir grafito hidrogenado que comprende una pluralidad de láminas. Las láminas pueden tener al menos una lámina en 10 que tenga un tamaño superior a 10 micrómetros cuadrados, un grosor promedio de 10 capas atómicas o menos, y una densidad de defectos característica de los espectros μ -Raman del grafito hidrogenado obtenidos a 532 nm de excitación con una resolución superior a 1,8 centímetros recíprocos y una potencia de excitación inferior a 2 mW en el foco de un objetivo 100X que tiene una relación D/G media entre 0,2 y 4, donde la mayoría de los defectos son hidrogenación reversible de sitios de carbono hibridados sp³ lejos de los bordes de las láminas.

20

En un tercer aspecto, una composición puede incluir un grafito hidrogenado reversiblemente que comprende una pluralidad de láminas que tienen al menos una lámina en 10 que tiene un tamaño superior a 10 micrómetros cuadrados, un valor de coeficiente de determinación del ajuste de pico único 2D de espectros μ -Raman del grafito después del tratamiento térmico en atmósfera inerte a 2 mbar y 800 ° C, obtenidos a una excitación de 532 nm con una resolución mejor que 1,8 centímetros recíprocos, mayores de 0,99 para más del 50% de los espectros, y una característica de densidad de defectos de espectros μ -Raman del grafito hidrogenado obtenidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor que 1,8 centímetros recíprocos y una potencia de excitación por debajo de 2 mW en el foco de un objetivo 100X que tiene una relación D/G media entre 0,2 y 4. La mayoría de los defectos son hidrogenación reversible de sitios de carbono hibridados sp³ lejos de los bordes de las láminas.

30

El tercer aspecto y el cuarto aspecto pueden incluir una o más de las siguientes características. Más del 60%, por ejemplo, más del 80% o más del 85% de los espectros μ -Raman del grafito pueden tener un valor de coeficiente de determinación mayor que 0,99. Más del 40%, por ejemplo, más del 50% o más del

35

65% de los espectros μ -Raman del grafito pueden tener un valor de coeficiente de determinación mayor que 0,995. Al menos una lámina en seis puede tener un tamaño superior a 10 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos una lámina en cuatro. Al menos una lámina de cada diez puede tener un tamaño superior a 25 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos dos láminas de cada diez. El grosor promedio puede ser de siete capas atómicas o menos, por ejemplo, cinco capas atómicas o menos. La densidad del defecto puede ser característica de al menos el 50% de los espectros μ -Raman obtenidos a una excitación de 532 nm con una resolución superior a 1,8 centímetros recíprocos y una potencia de excitación inferior a 2 mW en el foco de un objetivo 100X con relación de área D/G por encima de 0,5, por ejemplo, al menos 80% o al menos 95% de los espectros recogidos que tienen una relación de área D/G superior a 0,5. La densidad del defecto puede ser característica de al menos 50% de los espectros obtenidos que tienen una relación de área D/G superior a 0,8, por ejemplo, al menos 60% o al menos 90% de los espectros obtenidos que tienen una relación de área D/G superior a 0,8. La densidad del defecto puede ser característica de que la relación promedio de área D/G esté entre 0,4 y 2, por ejemplo, entre 0,8 y 1,5. Al menos el 60%, por ejemplo, al menos el 75% de los defectos pueden ser hidrogenación reversible de sitios de carbono hibridados sp^3 lejos de los bordes de las láminas. La composición puede ser un compuesto y al menos 5%, por ejemplo, al menos 10%, de sitios de carbono hibridados sp^3 de la composición puede ser uno o más de a) funcionalizados con un grupo químico, b) reticulados con sitios de carbono hibridados sp^3 de otras láminas, o c) modificados químicamente de otro modo.

En un quinto aspecto, un aparato para la expansión del grafito a grafeno incluye al menos un recipiente provisto para recibir un electrolito, al menos un ánodo y al menos un cátodo, en donde el cátodo contiene diamante o consiste del mismo.

El quinto aspecto puede incluir una o más de las siguientes características. El aparato puede incluir un separador que separa el ánodo del cátodo. El separador puede estar en contacto con la superficie del ánodo o el separador puede contener o consistir de diamante y/o politetrafluoroetileno y/o Al_2O_3 y/o cerámica y/o cuarzo y/o vidrio. El aparato puede incluir un medio de accionamiento con el que el separador, y opcionalmente el ánodo, son giratorios. El aparato puede incluir un separador, y opcionalmente un ánodo, que están montados de forma desplazable de manera que la distancia entre el cátodo y el separador es cambiabile en funcionamiento del aparato. El aparato puede incluir un suministro de voltaje eléctrico configurado para

aplicar un voltaje de CC de aproximadamente 5 V a aproximadamente 60 V entre el ánodo y el cátodo, o de aproximadamente 15 V a aproximadamente 30 V, en el que el voltaje es opcionalmente pulsado. El aparato puede incluir un aparato de alimentación mediante el cual se pueden alimentar partículas de electrolito y grafito como una dispersión en al menos un recipiente y/o un aparato de descarga mediante el cual las láminas de electrolito y grafeno son descargables desde al menos un recipiente como una dispersión.

En un sexto aspecto, un método para la expansión del grafito al grafeno incluye la introducción de partículas de grafito y al menos un electrolito en al menos un recipiente, aplicando un voltaje eléctrico a al menos un ánodo y al menos un cátodo para que el grafito se expanda, en donde el cátodo contiene o consiste de diamante y el hidrógeno se produce en el cátodo.

El sexto aspecto puede incluir una o más de las siguientes características. El hidrógeno puede intercalarse en las partículas de grafito y/o adsorberse químicamente sobre las partículas de grafito, de modo que las láminas de grafeno se exfolian de las partículas de grafito. El ánodo se puede separar del cátodo por un separador. El separador puede contener o consistir de diamante y/o politetrafluoroetileno y/o Al_2O_3 y/o cerámica y/o cuarzo y/o vidrio. El separador, y opcionalmente el ánodo, se puede poner en rotación y/ o porque el separador, y opcionalmente el ánodo, se cambian de modo que la distancia entre el cátodo y el separador cambia durante el funcionamiento del aparato. Un voltaje eléctrico de aproximadamente 5 V a aproximadamente 60 V, o un voltaje eléctrico de aproximadamente 10 V a aproximadamente 50 V, o un voltaje eléctrico de aproximadamente 12 V a aproximadamente 45 V, o un voltaje eléctrico de aproximadamente 15 V a aproximadamente 30 V se puede aplicar entre el ánodo y el cátodo. Las partículas de grafito se pueden suministrar continuamente al recipiente y/o las láminas de grafeno se eliminan continuamente del recipiente. Las láminas de grafeno pueden ser foto-tratadas para la deshidrogenación, por ejemplo, donde el foto-tratamiento puede incluir irradiar las láminas de grafeno con luz visible, UV, o microondas, en donde más del 50% de los sitios de carbono con hibridación sp^3 hidrogenados se deshidrogenan. El método puede incluir un tratamiento térmico posterior de las láminas de grafeno a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 800°C , o de aproximadamente 300°C a aproximadamente 650°C , y durante un período de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 60 minutos, o de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 40 minutos. Las láminas de

grafeno pueden tener una superficie promedio de más de 10 μm^2 o más de 50 μm^2 o más de 100 μm^2 .

Los detalles de una o más implementaciones se establecen en los dibujos adjuntos y la descripción a continuación. Otras características, objetos y ventajas serán evidentes a partir de la descripción y los dibujos, y de las reivindicaciones.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG. 1. es una representación esquemática de un aparato para la expansión de grafito.

FIG. 1a es una representación esquemática del grafito hidrogenado y grafeno producido por el aparato de la FIG. 1 y el impacto de varios pasos de procesamiento posteriores en ese material.

FIGS. 2a, 2b son micrografías electrónicas de escaneo de grafito después de la expansión electroquímica.

FIG. 2c son micrografías electrónicas de escaneo de ELICARB GRAPHENE.

FIG. 2d son micrografías electrónicas de escaneo de GRAPHENEA RGO.

FIG. 3 es un espectro Raman de partículas de grafito que se han expandido y tratado térmicamente.

FIG. 4a es una imagen de microscopía μ -Raman espacialmente resuelta de una muestra de grafeno producida por el aparato de la FIG. 1.

FIG. 4b es una imagen de microscopía μ -Raman espacialmente resuelta de una muestra de GRAPHENEA RGO.

FIG. 4c es una imagen de microscopía μ -Raman espacialmente resuelta de una muestra de ELICARB GRAPHENE.

FIG. 4d es una imagen de microscopía μ -Raman espacialmente resuelta de una muestra de grafito expandido L2136.

FIG. 5 es un gráfico de un par de espectros Raman superpuestos de capas de grafito hidrogenado en una sola ubicación.

5 FIG. 6a muestra datos espectroscópicos de pico 2D y un pico ajustado por error de mínimo cuadrado para grafito adecuado para uso como material de partida en el aparato de la FIG. 1.

10 FIG. 6b muestra datos espectroscópicos de pico 2D y un pico ajustado por error de mínimo cuadrado para ELICARB GRAPHENE.

FIG. 6c muestra datos espectroscópicos de pico 2D y un pico ajustado por error de mínimo cuadrado para una primera muestra de capas de grafito separadas y deshidrogenadas.

15 FIG. 6d muestra datos espectroscópicos de pico 2D y un pico ajustado por error de mínimo cuadrado para una segunda muestra de capas de grafito separadas y deshidrogenadas.

20 Los símbolos de referencia similares en los diversos dibujos indican elementos similares.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

FIG. 1 muestra un aparato 1 que se puede usar para producir grafeno usando los métodos descritos en este documento. El aparato 1 incluye básicamente un
25 recipiente 10 que está delimitado por una pared del recipiente 101. El recipiente 10 puede tener una base redonda y una forma generalmente cilíndrica.

En la realización ilustrada, un cátodo 3 está dispuesto en el recipiente 10 y forma la superficie inferior o llena sustancialmente toda la superficie inferior del
30 recipiente 10. El cátodo 3 incluye un cuerpo base 31 que contiene, por ejemplo, un metal, una aleación o silicio poroso. Se deposita una capa de diamante sobre el cuerpo 31 de base y se puede producir, por ejemplo, mediante deposición de vapor químico. La capa de diamante del cátodo 3 puede tener un grosor de
35 aproximadamente 0,5 μm a aproximadamente 20 μm o de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 μm. La capa de diamante del cátodo 3 puede doparse

opcionalmente usando un dopante de tipo n o p para reducir la resistencia eléctrica del cátodo. En algunas implementaciones, el boro se puede usar como dopante.

Un ánodo 4 también está dispuesto en el recipiente 10. El ánodo tiene una forma y tamaño que ocupa sustancialmente toda la base del recipiente 10. De esta manera, se genera un campo eléctrico en gran parte homogéneo en el recipiente 10 y un gran porcentaje del volumen del recipiente puede ser utilizado en la producción del grafeno.

En algunas implementaciones, el ánodo 4 puede incluir o estar formado de un metal o una aleación. En algunas implementaciones, el ánodo 4 también puede incluir o estar formado de diamante. El diamante puede montarse en un cuerpo base, como se describe con respecto al cátodo, o implementarse como una capa de diamante independiente.

Un separador 5 opcional también está dispuesto en el recipiente 10. El separador 5 puede incluir o estar formado, por ejemplo, de politetrafluoroetileno (PTFE), diamante, Al_2O_3 u otro material. El separador 5 puede incluir o estar formado de un dieléctrico. El separador 5 puede estar provisto de orificios o con poros que, por ejemplo, tienen un diámetro de menos de 10 μm , menos de 5 μm , menos de 1 micrómetro o menos de 0,5 μm . Esto permite el paso del electrolito (por ejemplo, agua líquida) e iones a través del separador 5, a la vez que evita que las partículas de grafito o grafeno que se encuentran dentro del recipiente 10 entren en contacto con el ánodo 4.

En la implementación ilustrada, el separador 5 separa una cámara de cátodo 30 de una cámara de ánodo 40. En otras implementaciones, el separador 5 puede depositarse directamente sobre el ánodo 4 o fijarse al ánodo 4, por ejemplo, mediante unión adhesiva. En consecuencia, la cámara de ánodo 40 se puede omitir en algunas implementaciones.

En funcionamiento, al menos un electrolito está dispuesto en el recipiente 10 entre el ánodo 4 y el cátodo 3. En algunas implementaciones, el electrolito puede ser un electrolito acuoso, y opcionalmente puede contener sustancias para aumentar la conductividad eléctrica tal como, por ejemplo, ácidos diluidos o sales. En otras implementaciones, el electrolito puede incluir o estar formado por al menos un disolvente orgánico. En otras implementaciones, el electrolito puede incluir carbonato

de propileno y/o dimetilformamida y/o sales, cuyos iones inhiben la formación de una red cristalina estable a través de deslocalización de carga y efectos estéricos de modo que son líquidos a temperaturas por debajo de 100°C.

5 Además, el grafito en forma de partículas 2 se dispone en la cámara de cátodo 30 durante el funcionamiento del aparato 1. Las partículas de grafito 2 se dispersan en el electrolito.

10 Con esta disposición, se aplica un voltaje eléctrico de entre aproximadamente 5 V y aproximadamente 60 V, o entre aproximadamente 15 V y aproximadamente 30 V entre el cátodo 3 y el ánodo 4 mediante una fuente de voltaje eléctrico 6. Esto genera un campo eléctrico en el electrolito

15 Con un voltaje eléctrico tan alto presente, el agua y/o un disolvente orgánico presente en el electrolito se pueden disociar con alta eficacia. Esto produce hidrógeno en el cátodo 3 y oxígeno en el ánodo 4. El grafito dispuesto en la cámara del cátodo 30 absorbe este hidrógeno mediante la intercalación de átomos individuales o moléculas entre los planos reticulares de la red de grafito y/o la quimisorción de átomos individuales o moléculas en la superficie. En otras palabras,
20 el grafito se hidrogena. El separador 5 evita así que el grafito entre en contacto con el ánodo 4, por ejemplo, penetrando en la cámara de ánodo 40. Así, el grafito dispuesto en el recipiente 10 se mantiene alejado del oxígeno resultante en el ánodo 4 y el oxígeno no se intercala en el grafito.

25 Mediante la rotación del separador 5 en el recipiente 10, se puede producir un flujo de cizallamiento en la cámara de cátodo 30 que conduce a la mezcla del electrolito y el grafito dispersado. Esta mezcla puede proporcionar un tratamiento uniforme de las partículas de grafito.

30 Además, el aparato 1 puede incluir un aparato 11 de alimentación opcional a través del cual pueden introducirse electrolito y grafito como dispersión en la cámara 30 de cátodo. Además, el aparato 1 puede incluir un aparato 12 de descarga opcional a través del cual puede descargarse grafito 7 hidrogenado. El transporte masivo desde un aparato de alimentación 11 que es generalmente concéntrico con
35 la base del recipiente 10 hasta un aparato de descarga 12 que está dispuesto en un borde periférico del recipiente 10 puede ser favorecido por la rotación del separador 5. De esta manera, el aparato 1 puede funcionar continuamente alimentando

continuamente las partículas de grafito 2 a través del aparato de alimentación 11 y descargando grafito hidrogenado 7 a través del aparato de descarga 12.

FIG. 1a es una representación esquemática del grafito hidrogenado producido por el aparato 1 y el impacto de varios pasos de procesamiento posteriores sobre ese material.

En particular, el número de referencia 105 designa la suspensión de grafito hidrogenado descargada desde el aparato 1. Como se discutió anteriormente, la suspensión 105 incluye capas de grafito hidrogenado 106 con hidrógeno intercalado y/o quimisorbente. Al menos parte del hidrógeno quimioadsorbido se une a los sitios de carbono hibridados sp^3 107 lejos de los bordes de las capas 106. En la representación esquemática de la FIG. 1a, las capas de grafito hidrogenado 106 se ilustran esquemáticamente como líneas curvas o rectas relativamente más largas y los sitios de carbono hibridados sp^3 107 se ilustran esquemáticamente como líneas cortas que se ramifican desde las líneas más largas que representan las capas 106.

La suspensión 105 descargada desde el aparato 1 también incluye disolventes orgánicos o sales 108 del electrolito de la celda electroquímica. En la representación esquemática de la FIG. 1a, los disolventes orgánicos o sales 108 se ilustran esquemáticamente como pequeñas "x".

Las capas de grafito hidrogenado 106 se expanden electroquímicamente con respecto al grafito que se introdujo en el aparato 1. En particular, la hidrogenación del grafito de entrada es suficiente para provocar la delaminación parcial de las capas adyacentes, lo que conduce a la "expansión electroquímica" del grafito sin completar separación física de todas las capas entre sí. En la representación esquemática de la FIG. 1a, la expansión electroquímica se ilustra esquemáticamente mostrando grupos de capas 106 en proximidad física entre sí. En algunos casos, las capas 106 más cercanas incluyen la hidrogenación intersticial en los sitios 107 y/o los disolventes orgánicos o las sales 108. En otros casos, las capas 106 más cercanas no incluyen la hidrogenación intersticial en los sitios 107 y/o los disolventes orgánicos o las sales 108.

A pesar de las no idealidades del tamaño finito de las capas 106, la separación incompleta de las capas 106 y la presencia de impurezas tales como sitios de carbono hibridados sp^3 107, las capas de grafito hidrogenado 106 pueden

exhibir propiedades de tipo grafeno. En particular, el área superficial específica y la resistencia mecánica de las capas de grafito hidrogenado 106 pueden ser muy elevadas. Las firmas características de las capas apiladas AB en la dispersión de rayos X o la dispersión Raman se reducen o desaparecen.

5

En algunas implementaciones, los disolventes orgánicos o las sales del electrolito se pueden eliminar de las capas de grafito hidrogenado 106 lavando o enjuagando con disolventes adecuados, por ejemplo, etanol o acetona.

10

La suspensión de grafito hidrogenado después del lavado/enjuague se designa con el número de referencia 110 en la FIG. 1a. Después del lavado/enjuague, el número de sitios de carbono hibridados sp^3 107 en las capas de grafito hidrogenado 106 generalmente permanecerá efectivamente sin cambios. Por lo tanto, en la representación esquemática, las capas 106 continúan incluyendo los

15

Además, aunque puede haber un aumento de la deslaminación de las capas adyacentes 106, por ejemplo, debido a las fuerzas de cizalladura que surgen durante el lavado o el enjuague, el efecto principal del lavado o enjuague es eliminar los

20

solventes orgánicos o sales 108. Por lo tanto, en la representación esquemática, al menos algunas capas 106 se muestran muy próximas entre sí.

En algunas implementaciones, en lugar de eliminar disolventes orgánicos o sales 108 mediante lavado/enjuague, los disolventes orgánicos o sales 108 pueden

25

eliminarse evaporando selectivamente los disolventes orgánicos o sales 108 de la suspensión 105 en un proceso de destilación. En algunas implementaciones, dicho proceso de destilación se puede combinar con un proceso de tratamiento térmico que produce la suspensión 115, como se describe a continuación.

30

En algunas implementaciones, tanto un proceso de lavado/enjuague y un proceso de destilación pueden usarse para eliminar solventes orgánicos o sales 108.

35

Independientemente de cómo se llegue a la suspensión 110, las capas de grafito hidrogenado 106 continúan exhibiendo propiedades de tipo grafeno, que incluyen un área superficial específica alta y resistencia mecánica y la ausencia de firmas de características de capas apiladas en AB.

Tanto la suspensión 105 como la suspensión 110 pueden tratarse usando un proceso de tratamiento térmico para producir un material de grafito hidrogenado seco 115. El proceso de tratamiento térmico generalmente se realiza en aire o atmósfera inerte por debajo de 300°C. El proceso de tratamiento térmico generalmente incluye un calentamiento rápido y el líquido de suspensión en la fase gaseosa. Dado que también se puede encontrar algo de líquido entre las capas 106 de grafito hidrogenado adyacentes, la evaporación de este líquido generalmente hace que las capas 106 de grafito hidrogenado adyacentes se separen y "expandan" el grafito. El material 115 incluye capas de grafito hidrogenado 106 que incluyen sitios de carbono hibridados sp³ 107. Después del tratamiento térmico, el número de sitios de carbono hibridados sp³ 107 en capas de grafito hidrogenado 106 generalmente permanecerá efectivamente sin cambios. Por lo tanto, en la representación esquemática, las capas 106 continúan incluyendo sitios de hidrogenación 107 en material de grafito hidrogenado 115.

Además, aunque puede haber una cierta deslaminación incidental de las capas adyacentes 106, el efecto primario del tratamiento térmico es la eliminación del electrolito circundante y la expansión de las capas de grafito hidrogenado 106. La densidad macroscópica de las capas de grafito hidrogenado 106 en el material 115 es por lo tanto generalmente significativamente menor que la densidad macroscópica de las capas de grafito hidrogenado 106 en suspensión 105 o suspensión 110.

Después del tratamiento térmico, las capas de grafito hidrogenado 106 en el material carbonoso seco 115 continúan exhibiendo propiedades de tipo grafeno, que incluyen un área superficial específica alta y resistencia mecánica y la ausencia de firmas de características de capas apiladas en AB.

En algunas implementaciones, el material 115 de grafito hidrogenado seco está sometido a un tratamiento térmico de deshidrogenación que produce un material 120 de grafito deshidrogenado seco no separado. El tratamiento térmico de deshidrogenación generalmente ocurre a temperaturas superiores a 300°C y elimina hidrógeno de las capas de grafito hidrogenado 106 para producir capas de grafito deshidrogenado 116. Las capas de grafito deshidrogenado 116 son generalmente de 1 a 10 capas atómicas o planos reticulares gruesos y tienen un bajo contenido de hidrógeno. En algunas implementaciones, la deshidrogenación puede ocurrir a una

presión parcial de oxígeno disminuida, por ejemplo en nitrógeno o gas argón a 2 - 20 mbar.

En la representación esquemática, las capas de grafito deshidrogenado 116 no están separadas entre sí y no incluyen ningún sitio de hidrogenación 107. Sin embargo, en el mundo real, las capas de grafito deshidrogenado 116 generalmente no estarán completamente libres de hidrógeno. Por el contrario, las capas de grafito deshidrogenado 116 incluirían típicamente cierta cantidad de sitios de hidrogenación residual 107 u otros restos de carbono sp^3 que son característicos del proceso de fabricación.

Sin embargo, después del tratamiento térmico de deshidrogenación, el material 120 de grafito deshidrogenado no solo sigue exhibiendo las propiedades semejantes a grafeno que se discutieron anteriormente (es decir, área superficial específica alta y resistencia mecánica y la ausencia de firmas de características de capas apiladas AB), pero también propiedades adicionales de tipo grafeno características de la hibridación sp^2 de casi todo el carbono en las capas de grafito deshidrogenado 116. Por ejemplo, los defectos químicos visibles por dispersión Raman se reducen fuertemente. Además, la transparencia óptica disminuye. Esta disminución se asocia con una disminución en el espacio de banda. Además, la conductividad de electrones de las capas de grafito deshidrogenado 116 es mayor que la conductividad de electrones de las capas 106.

En algunas implementaciones, el material de grafito hidrogenado seco no separado 115 está sujeto a un tratamiento de separación que produce una suspensión de grafito 125 separada e hidrogenada. Por ejemplo, en algunas implementaciones, el material 115 de grafito hidrogenado se puede dispersar en líquidos adecuados, por ejemplo, con la ayuda de ultrasonido o fuerza pura, para separar por completo las láminas entre sí. En algunas implementaciones, puede usarse agua con diversos tensioactivos, mesitileno, dimetilsulfóxido, benceno o mezclas de los mismos.

La suspensión de grafito hidrogenada 125 incluye capas de grafito 106 separadas e hidrogenadas que incluyen sitios de carbono hibridados sp^3 107. Después de la separación, el número de sitios de carbono hibridados sp^3 107 en capas de grafito hidrogenado 106 generalmente permanecerá efectivamente sin

cambios. Por lo tanto, en la representación esquemática, las capas 106 continúan incluyendo sitios de hidrogenación 107 en material de grafito hidrogenado 115.

5 En la representación esquemática, cada capa individual 106 está separada de otras capas 106. Sin embargo, en el mundo real, al menos algunas capas 106 generalmente no estarán separadas de ninguna otra capa 106. Sin embargo, después del tratamiento de separación, las capas 106 en la suspensión de grafito hidrogenado 125 muestran propiedades de tipo grafeno, que incluyen un área superficial específica alta y resistencia mecánica y la ausencia de firmas de
10 características de capas apiladas en AB. Además, las capas individuales 106 pueden identificarse microscópicamente. Estas capas 106 a menudo están arrugadas y plegadas, lo que indica que son solo unas pocas capas atómicas gruesas.

15 En base a estas propiedades, se cree que la suspensión 125 de grafito hidrogenado sería una adición útil al polímero y otros materiales compuestos. En particular, la suspensión de grafito hidrogenado 125 proporciona láminas finas y grandes mientras retiene algo de carbono hibridado sp^3 . Dichos sitios de carbono hibridados sp^3 pueden ser útiles, por ejemplo, como sitios de reacción para formar enlaces químicos u otras interacciones con otros constituyentes del material
20 compuesto.

En algunas implementaciones, las capas de grafito 106 separadas e hidrogenadas de suspensión de grafito hidrogenado 125 están sometidas a un tratamiento térmico de deshidrogenación que produce una muestra de grafito 130
25 separada y deshidrogenada. Por ejemplo, el líquido en suspensión de grafito 125 puede evaporarse (por ejemplo, mediante fundición a presión) para proporcionar capas de grafito hidrogenado seco 106. Las capas de grafito hidrogenado seco 106 pueden someterse al tratamiento térmico de deshidrogenación. Como otro ejemplo, la suspensión de grafito 125 se puede encerrar en una cámara resistente a la
30 presión y la suspensión completa 125 puede someterse al tratamiento térmico de deshidrogenación. El grafito 116 separado y deshidrogenado en la muestra de grafito 130 puede, por lo tanto, secarse o estar en suspensión líquida.

El tratamiento térmico de deshidrogenación puede incluir someter la muestra
35 a temperaturas superiores a 300°C y presiones parciales bajas de oxígeno, por ejemplo, en nitrógeno o gas argón a 2 - 20 mbar.

En la representación esquemática, las capas de grafito 116 separadas y deshidrogenadas de la muestra 130 no incluyen ningún sitio de hidrogenación 107. Sin embargo, en el mundo real, las capas de grafito 116 separadas y deshidrogenadas generalmente no estarán completamente libres de hidrógeno. Por el contrario, las capas de grafito deshidrogenado 116 incluirían típicamente cierta cantidad de sitios de hidrogenación residual 107 u otros restos de carbono sp^3 que son característicos del proceso de fabricación. Además, en la representación esquemática, cada único grafito deshidrogenado 116 de la muestra 130 está separado de otras capas 116. Sin embargo, en el mundo real, al menos algunas capas de grafito deshidrogenado 116 generalmente no estarán separadas de ninguna otra capa 116. Por ejemplo, en algunas implementaciones, el 1% o más de las capas 116 pueden tener un espesor de más de 10 capas atómicas, por ejemplo, más del 5% o incluso más del 10% de las láminas pueden tener un grosor de más de 10 capas atómicas. Como otro ejemplo, en algunas implementaciones, el 1% o más de las capas 116 pueden tener un grosor de más de 50 o incluso 100 capas atómicas, por ejemplo, más del 5% o incluso más del 10% de las láminas pueden tener un grosor de más de 50 o 100 capas atómicas.

Sin embargo, las capas 116 de grafito separadas y deshidrogenadas de la muestra 130 muestran propiedades similares al grafeno, que incluyen un área superficial específica alta, resistencia mecánica y una ausencia de firmas de características de capas apiladas AB, así como propiedades similares al grafeno características de hibridación sp^2 de casi todo el carbono en capas de grafito deshidrogenado 116. Por ejemplo, los defectos químicos visibles por dispersión Raman se reducen fuertemente, la transparencia óptica disminuye, y la conductividad de electrones de las capas de grafito 116 es alta. Además, las capas de grafito deshidrogenadas individuales 116 pueden identificarse microscópicamente. Estas capas de grafito 116 separadas y deshidrogenadas a menudo están arrugadas y plegadas, lo que indica que son solo unas pocas capas atómicas de espesor.

Como resultado final, las capas 116 de grafito separadas y deshidrogenadas pueden denominarse grafeno en el que muchas de las partículas individuales tienen un grosor de solo 1 a 10 capas atómicas y dimensiones laterales que se heredan del material de grafito inicial (a menudo en exceso de 100 micrómetros). En contraste con otras técnicas, el grafeno incluye un número bajo de capas (es decir, tiene un grosor pequeño) y muestra propiedades similares al grafeno en lugar de propiedades

de grafito a granel. De hecho, el método es capaz de producir láminas de grafeno relativamente grandes con un área promedio de más de 10 μm^2 , más de 50 μm^2 o más de 100 μm^2 . Este método y aparato permiten así producir grafeno de alta calidad en grandes cantidades. El área superficial media se puede determinar mediante microscopía electrónica de transmisión o microscopía electrónica de barrido de una muestra con una pluralidad de láminas de grafeno, en donde el tamaño de las láminas individuales de grafeno se determina mediante análisis de imagen y análisis estadístico.

Además, una muestra 130 de capas de grafito 116 separadas y deshidrogenadas puede exhibir varias características que la distinguen de las muestras de material de grafeno y grafito producidas por otros métodos. Por ejemplo, se puede producir una muestra 130 de capas de grafito 116 separadas y deshidrogenadas para producir un polvo particulado que es de color negro y relativamente fácil de manipular en una variedad de contextos diferentes. Por ejemplo, el polvo se puede mezclar a granel en líquidos, con o sin dispersantes, para formar suspensiones tales como tintas o compuestos poliméricos.

Además, como se discutió anteriormente, las capas de grafito 116 de una muestra 130 de capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 que están soportadas por una superficie pueden aparecer bajo microscopía electrónica de barrido u otra modalidad de formación de imágenes con arrugas que surgen debido al arrugamiento o plegado de las capas 116. No solo tales arrugas advierten el bajo número de capas y el pequeño grosor de las capas 116, las arrugas también indican que la fabricación de estructuras tridimensionales en las que las capas de grafito 116 no están confinadas a un solo plano, puede ser posible.

FIGS. 2a, 2b, 2c, 2d son micrografías electrónicas de barrido de diferentes muestras con aumentos indicados por las barras de escala respectivas.

FIG. 2a son micrografías electrónicas de barrido de capas de grafito expandidas y deshidrogenadas 116 después de la expansión electroquímica usando el método descrito anteriormente y después de la expansión térmica simultánea y la deshidrogenación por calentamiento en atmósfera de argón a 2 mbar y 770°C. Una separación aproximadamente vertical del grafeno en capas delgadas a lo largo del eje c se puede ver en la figura y no hay evidencia de separación en el plano y fractura de planos. Por lo tanto, se cree que la expansión electroquímica y térmica

actúa específicamente para causar la separación del eje c y la estructura cristalina hexagonal y el tamaño del dominio del grafito fuente se conservan en las láminas del grafeno producto. Estas capas individuales son similares a los planos reticulares de cristal de grafito, es decir, la estructura lateral del grafito que se usa como material de partida permanece.

FIGS. 2b, 2c, 2d son micrografías electrónicas de barrido de muestras que fueron recubiertas por inmersión a partir de dispersiones en placas pulidas de silicio conductor dopado con boro <100>. En particular, la FIG. 2b muestra capas de grafeno que se exfoliaron a partir de grafito expandido similar al mostrado en la FIG. 2a y se dispersa en un disolvente y luego se recubre por inmersión sobre el sustrato de silicio. La gran extensión lateral del grafeno es claramente visible y, en este ejemplo en particular, es más de 100 μm .

Por el contrario, la FIG. 2c muestra el grafeno obtenido a partir de una dispersión comercial de ELICARB GRAPHENE. Como se muestra, el grafeno muestra un tamaño promedio de aproximadamente 1 μm y no se observaron láminas con un diámetro mayor de 2 micrómetros.

FIG. 2d muestra GRAPHENEA RGO comercial, recubierto por inmersión a partir de una dispersión sobre un sustrato de silicio. Como se muestra, las láminas individualmente distinguibles del óxido de grafeno reducido muestran un diámetro por debajo de 3 micrómetros.

FIG. 3 es un espectro Raman de partículas de grafito que se han expandido y tratado térmicamente como se describió anteriormente con referencia a la FIG. 1 e ilustrado en la FIG. 1a. La simetría y el ancho medio completo máximo de la banda 2D indican una expansión del grafito a láminas de grafeno con un espesor de menos de 10 capas atómicas. La baja intensidad relativa de la banda D confirma la desorción de hidrógeno y un bajo número de defectos estructurales en la red de láminas de grafeno.

FIGS. 4a, 4b, 4c, 4d son imágenes de microscopía μ -Raman resueltas espacialmente de diferentes muestras en un sustrato. En particular, la FIG. 4a es una imagen de una muestra de grafeno producida por la expansión electroquímica de grafito a grafeno usando un enfoque consistente con el método descrito anteriormente. FIG. 4b es una imagen de una muestra de GRAPHENEA RGO. FIG.

4c es una imagen de una muestra de ELICARB GRAPHENE. FIG. 4d es una imagen de una muestra de grafito expandido L2136.

El manejo de las muestras en las FIGS. 4a, 4b, 4c, 4d antes de la obtención de las imágenes se mantuvieron casi idénticas a las posibles, de modo que una comparación directa de las imágenes podría ser significativa. En particular, las cuatro muestras diferentes se dispersaron en mesitileno y luego se lanzaron en diferentes ubicaciones en una única placa conductora, dopada con boro, Si <100>. Antes del lanzamiento de gotas, las dispersiones se colocaron en un baño de ultrasonido suave a ~ 40 W/l para mejorar la homogeneidad. Se evaporó el mesitileno de los lanzamientos a 300°C en una placa calefactora. Dado que el punto de ebullición del mesitileno es de aproximadamente 165° C, se cree que esto ha eliminado efectivamente el mesitileno de las muestras. Para distribuir las láminas, se añadió agua desionizada en la superficie de la placa caliente y se colocó una segunda placa en la parte superior hasta que se toda el agua se evaporara. El material excesivo se eliminó mediante un tratamiento de ultrasonido suave en agua desionizada durante 3 minutos a ~ 40 W/l. Todas las imágenes se toman de las ubicaciones respectivas en la placa individual.

Para obtener una imagen de los cuatro materiales diferentes en la muestra, se equipó un sistema de espectroscopia Renishaw InVia μ -Raman con un objetivo de 100 X y se ajustó a una longitud de onda de excitación de 532 nanómetros. El desplazamiento Raman con una resolución de al menos 1,8 centímetros recíprocos entre 1265 y 2810 centímetros recíprocos se mapeó con una resolución espacial de 1 +/- 0,1 micras sobre dimensiones que varían entre 20000 y 40000 micrómetros cuadrados.

Se determinó una línea de base restada de las imágenes ajustando los espectros con un polinomio de sexto orden. Los desplazamientos Raman entre 1270 y 1720 centímetros recíprocos y entre 2580 y 2790 centímetros recíprocos se excluyeron de la adaptación de referencia. La intensidad del pico G está representada en las imágenes. Para determinar la intensidad del pico G, los espectros se ajustaron a una forma de pico Pseudo Voigt en posiciones entre 1500 y 1700 centímetros recíprocos, siempre que el ancho completo medio máximo de 110 centímetros recíprocos y la intensidad mínima de 0 recuentos estuviera presente. Las imágenes se analizaron utilizando el software ImageJ (<https://imagej.nih.gov/ij/docs/intro.html>).

Como se muestra, en la imagen de la muestra de grafeno producida por expansión electroquímica de grafito a grafeno (FIG. 4a), se produjeron consistentemente láminas que tenían un área mayor de 15 micrómetros cuadrados. De hecho, de las láminas que se resuelven usando este enfoque, al menos el 10% tenía un área mayor de 15 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos el 15% o al menos el 20% tenía un área mayor de 15 micrómetros cuadrados. En algunos casos, al menos el 3% tenía un área mayor de 100 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos el 5% o al menos el 8% tenía un área mayor de 100 micrómetros cuadrados.

De las láminas que tenían un área mayor de 15 micrómetros cuadrados, el área promedio de las láminas grandes estaba entre 100 y 1000 micrómetros cuadrados, por ejemplo, entre 150 y 700 micrómetros cuadrados. El tamaño de las láminas parece heredarse en gran parte de las dimensiones del grafito utilizado como material de partida e introducido en el aparato 1 (FIG. 1).

Por el contrario, la imagen de GRAPHENEA RGO (FIG. 4b) no parece incluir inequívocamente láminas que tienen un área mayor de 15 micrómetros cuadrados. En un histograma de una imagen que abarca 32500 micrómetros cuadrados, se incluyó una única lámina que tenía un área mayor de 15 micrómetros cuadrados. Sin embargo, esta única lámina también puede ser un artefacto resultante de la dispersión incompleta del óxido de grafeno sobre el sustrato. Independientemente de si esta única lámina es real o un artefacto, el área promedio de las láminas más grandes está muy por debajo de 20 micrómetros cuadrados.

La imagen de ELICARB GRAPHENE (FIG. 4c) no muestra ninguna lámina que tenga un área mayor de 15 micrómetros cuadrados. Esto es totalmente coherente con la afirmación del fabricante de un tamaño de partícula en el rango de 0,5 a 2,0 micrómetros.

La imagen del grafito expandido L2136 (FIG. 4d) muestra láminas que tienen un área mayor de 15 micrómetros cuadrados. Sin embargo, la inspección con microscopio indica que estas láminas son bastante gruesas en comparación con las muestras de grafeno. La espectroscopía Raman de la banda 2D se puede usar para medir el espesor de láminas, es decir, el número promedio de capas de grafeno apiladas AB continuamente. Los detalles con respecto al procedimiento para evaluar

los espectros Raman de los materiales en la FIG. 4a-d para medir el espesor de láminas se dan a continuación.

En la dispersión Raman, una medida indirecta del número de capas atómicas es la simetría máxima de la banda 2D. Por ejemplo, en Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401, se describe que una forma asimétrica de la banda Raman alrededor de 2700 centímetros recíprocos indica que las láminas son más gruesas que 10 capas atómicas y que el grafeno mecánicamente exfoliado muestra formas de pico asimétricas incluso para láminas de dos o más capas atómicas. Aunque se cree que aún no se ha desarrollado una determinación estadística directa del número promedio de capas atómicas, se cree que la simetría de la banda 2D es la técnica más adecuada para las comparaciones relativas del número promedio de capas atómicas en diferentes muestras.

La "simetría" de pico se puede cuantificar mediante una variedad de enfoques diferentes. Por ejemplo, se cree que el coeficiente de determinación para un ajuste pico Pseudo-Voigt de un único pico es un enfoque relativamente robusto. Para este propósito, se ha desarrollado y puesto a disposición un procedimiento estandarizado para preparar, ajustar y evaluar los espectros Raman de grafeno en <https://github.com/graphenestandards/raman>. Para las evaluaciones a continuación, se ha utilizado la versión v1.0 y el enlace permanente al script utilizado es <https://github.com/graphenestandards/raman/blob/5cb74ed87545082bd587e4319c061ea2c50e3a6f/DtoG-2Dsymetry.ipynb>. El uso de esta secuencia de comandos permite que los datos Raman grabados se evalúen de manera transparente y uniforme, y permite realizar comparaciones entre los valores obtenidos en diferentes laboratorios.

La espectroscopía Raman de grafito y grafeno también permite la identificación cualitativa de defectos estructurales y químicos en el cristal bidimensional de átomos de carbono. Dichos defectos se pueden ver en el llamado pico "defecto" D en posiciones entre 1280 y 1450 centímetros recíprocos y el pico "grafito" G en posiciones entre 1560 y 1610 centímetros recíprocos. El pico G es el resultado de las vibraciones en el plano de los átomos de carbono unidos a sp². El pico D resulta de vibraciones fuera del plano. El evento de dispersión Raman subyacente requiere un defecto para la conservación del momento y es atribuible a defectos estructurales y químicos. Este pico D está ausente de los espectros Raman de grafito o grafito libre de defectos como resultado de la conservación del momento.

Investigadores han intentado determinar cuantitativamente la densidad de defectos a partir de la relación entre el área del pico D y el área del pico G, por ejemplo, en Nano Lett. 11, p. 3190-3196 (2011) y Spectrosc. EUR. 27, p. 9-12 (2015). Se cree que la relación no es lineal y existe un máximo para las densidades intermedias de defectos. Se cree que una relación de intensidad pico D/G por debajo de 0,5, junto con una sola banda 2D distintiva, indica una baja densidad de defectos, por ejemplo, por debajo de 1×10^{11} defectos por centímetro cuadrado. Sin embargo, esta evaluación no tiene en cuenta los efectos, como el estrés (por ejemplo, las arrugas).

Aunque la asignación de una densidad de defecto en una escala absoluta es difícil (particularmente para láminas grandes con una cantidad significativa de deformación mecánica), una comparación relativa de la relación de área D/G de diferentes materiales es directa y se cree que es una buena indicación de las propiedades del material que dependen de la relación de defectos, incluida la conductividad eléctrica y térmica. Por ejemplo, se ha desarrollado un procedimiento estandarizado para preparar, ajustar y evaluar los espectros Raman de grafeno y está disponible en <https://github.com/graphenestandards/raman>. Para las evaluaciones siguientes, se ha utilizado la versión v1.0. El enlace permanente al script utilizado es <https://github.com/graphenestandards/raman/blob/5cb74ed87545082bd587e4319c061ea2c50e3a6f/DtoG-2Dsymetry.ipynb>. El uso de la secuencia de comandos permite que los datos Raman se evalúen de manera transparente y uniforme y permite la comparación de valores obtenidos en diferentes laboratorios.

En más detalle, los espectros Raman se registran utilizando una excitación láser de 532 nm entre 1260 y 2810 centímetros recíprocos y una resolución espectral mejor que 1,8 centímetros recíprocos. La potencia de excitación se establece en valores que evitan el calentamiento local excesivo, por ejemplo, por debajo de 2 mW en el foco de un objetivo 100X. El rango espectral para la evaluación de la banda D y G se corta a entre 1266 y 1750 centímetros recíprocos. Se ajustó un polinomio de segundo orden a los datos, omitiendo el rango de la banda D entre 1280 y 1450 centímetros recíprocos y la banda G entre 1480 y 1700 centímetros recíprocos. El resultado fue restado de los datos. Los espectros con una relación señal/ruido (determinada como la varianza al cuadrado de los datos dividida por la varianza al cuadrado de los residuos del ajuste de la línea de base) por debajo

de 5000 fueron descartados, ya que se cree que no permiten una evaluación confiable del pico.

Se cree que es necesario más de 100 espectros para obtener resultados suficientemente significativos.

Un primer pico de Pseudo-Voigt para la banda D se ajusta mediante una minimización de mínimos cuadrados a los datos corregidos de línea de base, con el centro limitado entre 1335 y 1360 centímetros recíprocos, el ancho completo a la mitad como máximo limitado a 10 a 160 centímetros recíprocos, la fracción Gaussiana a Lorentziana limitada a 0,01 a 1 y la amplitud limitada a valores positivos. Un segundo pico de Pseudo-Voigt para la banda G se ajusta mediante una minimización de mínimos cuadrados a los datos corregidos de línea de base, con el centro limitado entre 1560 y 1610 centímetros recíprocos, el ancho completo a la mitad como máximo limitado a 10 a 240 centímetros recíprocos, la fracción Gaussiana a Lorentziana limitada a 0.01 a 1, y la amplitud a valores positivos. El área del primer pico Pseudo-Voigt resultante se divide por el área del segundo pico Pseudo-Voigt y el resultado es la relación de área D/G respectiva.

El procedimiento arroja un valor para la relación de área D/G, donde, por ejemplo, valores inferiores a 0,8, valores inferiores a 0,5 o valores inferiores a 0,2 son indicaciones de una densidad de defectos media, baja o muy baja, respectivamente.

Las medidas Raman espacialmente resueltas mostradas en la FIG 4 se evaluaron de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados para las relaciones de área D/G se muestran en la TABLA 1.

TABLA 1: Proporciones de área D/G de los materiales de

	Capas de grafito hidrogenado 106	Capas de grafito deshidrogenadas 116 (después de un tratamiento térmico de 30 minutos a 800°C en N ₂)	GRAPHENE RGO	Grafito expandido L2136
D/G < 0,8	11,69 %	100,0 %	0,00 %	99,96 %

D/G < 0,5	0,08 %	99,72 %	0,00 %	99,74 %
D/G < 0,2	0,00 %	76,49 %	0,00 %	95,34 %
Promedio D/G	1,1 ± 0,2	0,17 ± 0,06	1,3 ± 0,1	0,07 ± 0,07

El material producido por expansión electroquímica y separación de láminas individuales, que corresponde a capas de grafito hidrogenado 106 lanzadas desde la suspensión 125 en la FIG 1a y secadas a 300 °C, mu estra una relación de área D/G relativamente alta, con menos del 12% mostrando una relación de área D/G por debajo de 0,8 y un valor promedio de 1,1 ± 0.2. La relación de área promedio D/G de las capas de grafito hidrogenado 106 de la suspensión 125 puede por lo tanto ser inferior a la relación promedio de área D/G de GRAPHENEA RGO, que produjo una relación de área promedio D/G de 1.3 ± 0.1. Ambas relaciones promedio de área D/G son significativamente más altas que el valor para el grafito expandido L2136, que arrojó una relación promedio de área D/G de 0,07 ± 0,07.

Se cree que estos resultados indican que las capas de grafito hidrogenado 106 lanzadas de la suspensión 125 y secadas a 300°C y GRAPHENEA RGO tienen una densidad de defectos estructurales o químicos mayor que la densidad de defectos del grafito L2136 y la densidad de defectos de las capas de grafito deshidrogenado 116. Por ejemplo, se cree que la densidad del defecto de las láminas 106 en suspensión 125 y GRAPHENEA RGO es mayor que 1×10^{11} defectos por centímetro cuadrado o, por ejemplo, mayor que 1×10^{14} defectos por centímetro cuadrado (Espectrosc. Eur. 2015, 27, 9-12).

Las capas de grafito hidrogenado 106 de la suspensión 125 se pueden convertir en capas de grafito deshidrogenado 116 mediante el lanzamiento de capas de grafito hidrogenado 106 en una placa y tratando térmicamente la misma placa a 800°C durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno a 2 mbar. Después del tratamiento térmico, se puede medir una relación de área D/G de 0,17 ± 0,06 en una sola ubicación. Esto indica que más del 50% de los defectos en las capas de grafito hidrogenado 106 antes de la deshidrogenación térmica eran defectos químicos asociados con la quimisorción de hidrógeno. Se sabe que la quimisorción de hidrógeno es reversible (Science 2009, 323, 610-613). Por el contrario, el óxido de grafeno generalmente no muestra relaciones de área D/G por debajo de 0,5 incluso después de la reducción térmica a temperaturas comparables (Adv. Mater 2013, 25, 3583-3587). Esto es coherente con la relación de área D/G medida para

GRAPHENE RGO, que es óxido de grafeno reducido y aun así proporcionó una relación de área D/G mayor que uno.

Por otro lado, se cree que estos resultados indican que la densidad del defecto de las capas de grafito deshidrogenado 116 es inferior a 1×10^{11} defectos por centímetro cuadrado, por ejemplo, menos de 5×10^{10} defectos por centímetro cuadrado o menos de 3×10^{10} defectos por centímetro cuadrado.

Además, aunque la densidad del defecto es bastante baja, algunas capas de grafito deshidrogenado 116 conservan características que pueden ser indicativas de defectos residuales. Por ejemplo, en algunas implementaciones, el ancho medio completo máximo del pico G en espectros μ -Raman recolectados a 532 nm de excitación con una resolución mejor que 1,8 centímetros recíprocos es mayor que 20 centímetros recíprocos, por ejemplo más de 25 centímetros recíprocos o más grandes de 30 centímetros recíprocos. Como otro ejemplo, en algunas implementaciones, los espectros μ -Raman del grafito deshidrogenado obtenidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor que 1,8 centímetros recíprocos muestran un pico ancho en el rango entre 1000 y 1800 centímetros recíprocos con un ancho medio completo máximo de más de 200 centímetros recíprocos, por ejemplo, más de 400 centímetros recíprocos.

En resumen, se puede obtener una reducción significativa de factor dos o más de la relación de área Raman D/G mediante tratamientos térmicos de capas de grafito hidrogenado tales como capas de grafito hidrogenado 106 a temperaturas superiores a 300°C. Se cree que las reducciones en la relación de área D/G del área Raman son atribuibles a la deshidrogenación. La reducción en la relación de área Raman D/G puede ser, por ejemplo, en un factor de más de tres, o, por ejemplo, en un factor de más de cinco. Se cree que la reducción en la relación de área Raman D/G es indicativa de la producción de grafeno con una baja densidad de defectos. Por ejemplo, en algunas implementaciones, más del 50% de los espectros estadísticos muestran una relación de área D/G por debajo de 0,8, por ejemplo, más del 90% muestra una relación de área D/G por debajo de 0,8. En algunas implementaciones, el 50% o más (por ejemplo, más del 90%) muestra una relación de área D/G por debajo de 0,5. En algunas implementaciones, el 20% o más (por ejemplo, más del 50%) muestran una relación de área D/G por debajo de 0,2. La relación promedio de área D/G de al menos 100 espectros estadísticos evaluados

por el procedimiento descrito anteriormente es menor que 0,8, por ejemplo, menor que 0,5 o menor que 0,2.

Además de probar la densidad del defecto, la dispersión Raman del grafeno también proporciona una medida indirecta del número de capas atómicas utilizando la simetría máxima de la banda 2D. Por ejemplo, en Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401, se describe que una forma asimétrica de la banda Raman alrededor de 2700 centímetros recíprocos indica que las láminas son más gruesas que 10 capas atómicas y que el grafeno mecánicamente exfoliado muestra formas de pico asimétricas incluso para láminas de dos o más capas atómicas. Aunque se cree que aún no se ha desarrollado una determinación estadística directa del número promedio de capas atómicas, se cree que la simetría de la banda 2D es la técnica más adecuada para las comparaciones relativas del número promedio de capas atómicas en diferentes muestras.

La "simetría" del pico se puede cuantificar mediante una variedad de enfoques diferentes. Por ejemplo, se cree que el coeficiente de determinación para un pico ajuste Pseudo-Voigt de un único pico es un enfoque relativamente robusto. Para este propósito, se ha desarrollado y puesto a disposición un procedimiento estandarizado para preparar, ajustar y evaluar los espectros Raman de grafeno en <https://github.com/graphenestandards/raman>. Para las evaluaciones a continuación, se ha utilizado la versión v1.0 y el enlace permanente al script utilizado es <https://github.com/graphenestandards/raman/blob/5cb74ed87545082bd587e4319c061ea2c50e3a6f/DtoG-2Dsymetry.ipynb>. El uso de esta secuencia de comandos permite que los datos Raman grabados se evalúen de manera transparente y uniforme, y permite realizar comparaciones entre los valores obtenidos en diferentes laboratorios.

En más detalle, los espectros Raman se registran utilizando una excitación láser de 532 nm entre 1260 y 2810 centímetros recíprocos y una resolución espectral mejor que 1,8 centímetros recíprocos. El rango espectral para la evaluación de la banda 2D se corta entre 2555 y 2810 centímetros recíprocos. Se resta una línea de base lineal ajustando una línea recta a los datos, mientras se omite el rango de la banda 2D entre 2600 y 2790 centímetros recíprocos. El resultado se resta de los datos. Se descartan los espectros con una relación señal/ruido (determinada como la varianza cuadrada de los datos dividida por la varianza al cuadrado de los residuos del ajuste de la línea de base) por debajo de

5000, ya que se cree que no permiten una evaluación confiable de la forma del pico. Se cree que es necesario más de 100 espectros para obtener resultados suficientemente significativos. Un pico Pseudo-Voigt se ajusta mediante una minimización de mínimos cuadrados a los datos corregidos de línea de base, con el centro limitado entre 2650 y 2750 centímetros recíprocos, el ancho medio completo máximo limitado a 10 a 240 centímetros recíprocos, la fracción Gaussiana a Lorentziana restringida a 0,01 a 1, y la amplitud a valores positivos. Para limitar el impacto del ruido del detector, los datos residuales ajustados y la intensidad Raman se suavizan calculando el promedio continuo de datos entre 2600 y 2790 centímetros recíprocos con una ventana de cinco puntos de datos después del ajuste. A partir de los valores obtenidos, el coeficiente de determinación se calcula como la varianza de los residuos suavizados dividida por la varianza de los datos de intensidad Raman suavizados y restando el resultado de uno.

Este procedimiento da el coeficiente de determinación del ajuste de pico simple 2D ($2D R^2$), que se cree que es una medida para la simetría de la banda Raman 2D de grafito y grafeno. Se cree que los valores cercanos a uno indican una alta simetría de la banda 2D y valores inferiores se cree que indican una asimetría creciente de la banda 2D.

Si el grafito o grafeno evaluado tiene una relación de área D/G por debajo de 0,5, se cree que la simetría de la banda 2D es indicativa del grosor promedio de las láminas. En este contexto, los materiales ricos en defectos a menudo muestran una asimetría de pico 2D para capas muy finas e incluso monocapas. Por otro lado, algunas veces una asimetría clara de capas más gruesas se filtra por el ancho muy grande del pico 2D, que es típico para materiales con una alta relación de área D/G. Por estas razones, la evaluación de la simetría de la banda 2D del espesor de láminas solo se aplicó para materiales que cumplen el criterio de una relación de área D/G por debajo de 0,5. Se cree que una alta simetría indica un número relativamente bajo de capas apiladas AB, por ejemplo, menos de 10 capas, por ejemplo, menos de cinco capas o incluso una sola capa. Un número de capa creciente corresponde a valores decrecientes del coeficiente de determinación del ajuste de pico simple 2D ($2D R^2$).

Después de la deshidrogenación, la relación de área D/G es inferior a 0,5 y es posible una evaluación de la simetría de pico 2D. Un espectro Raman del mismo lugar mostrado en la FIG 4a (es decir, después del tratamiento térmico a 800°C

durante 30 minutos a 2 mbar en N₂) se evaluó y se derivó el coeficiente de determinación usando el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se observan en la TABLA 2.

	Capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116	Grafito expandido L2136	Capas de grafito deshidrogenadas no separadas 116 en película de espesor de > 100 µm	ELICAR B GRAPH ENE en película de espesor de > 100 µm	Grafito expandido L2136 en película de espesor de > 100 µm	Grafito antes de la expansión electroquímica en película de espesor de > 100 µm
R2 0,980	> 97,97 %	1,11 %	76,58 %	88,79 %	0,85 %	7,44 %
R2 0,990	> 88,4 %	0,00 %	61,26 %	43,10 %	0,00 %	0,00 %
R2 0,995	> 67,83 %	0,00 %	45,05 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %

5

TABLA 2: Coeficiente de determinación para un solo ajuste de pico Pseudo-Voigt del pico 2D

Para las capas de grafito 116 separadas y deshidrogenadas, más del 80% de los espectros mostraban un R² mejor que 0,99, mientras que las láminas de grafito expandido L2136 no mostraban espectros con un R² mejor que 0,99.

10

Para ayudar a garantizar que las muestras de láminas individuales fueran representativas de la composición original de los materiales, se utilizó un procedimiento adicional. Se preparó una suspensión viscosa de las láminas en mesitileno. Esta suspensión se extendió sobre un soporte de vidrio para formar una película negra de muchas partículas apiladas con un área de al menos 1x1 mm². El área era lo suficientemente lisa como para permitir la espectroscopía µ-Raman. Los espectros Raman se registraron utilizando una excitación láser de 532 nm entre 1260 y 2810 centímetros recíprocos y una resolución espectral mejor que 1,8 centímetros recíprocos. La potencia de excitación se configuró para evitar un calentamiento local excesivo, por ejemplo, por debajo de 5 mW usando un objetivo 100X. Se registraron ciento veintiuno espectros en un área de 1 × 1 mm² con un espaciamiento de 0,1 mm. El valor R² resultante se describe anteriormente y se

15

20

observa en la TABLA 2. Para las capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 (800 °C, 2 mbar, 30 minutos), más del 50% de los espectros muestran un R^2 mayor de 0,99, por ejemplo, más del 60%, más del 80% o más del 85% muestran un R^2 mayor a 0.99. De hecho, para las capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 (800 °C, 2 mbar, 30 minutos), más del 40% de los espectros mostraban un R^2 mayor que 0,995, por ejemplo, más del 50%, o más del 65% mostraban una R^2 mayor que 0.995.

En el material de grafito fuente (por ejemplo, el grafito introducido en el aparato 1), más del 90% de los espectros tenían un R^2 menor que 0,98 y ningún espectro tenía un R^2 mayor que 0,99. Más del 40% de los espectros tomados de grafeno ELICARB mostraron un R^2 mejor que 0.99, pero ningún espectro tenía un R^2 mejor que 0.995. Más del 10% de los espectros de ambas capas de grafito deshidrogenado separadas y no separadas 116 tenían un R^2 mejor que 0.995, por ejemplo más de 40%, o, por ejemplo, más de 60%.

Aunque la relación entre la simetría de pico 2D y el grosor promedio de las capas apiladas AB en las láminas es, en la actualidad, solo cualitativa, muchos investigadores creen que la asimetría en el pico 2D surge debido a más de una capa atómica de grafito apilado AB, por ejemplo más de 10 capas atómicas de grafito apilado AB. El apilamiento turboestrático, es decir, el apilamiento de láminas en una orientación aleatoria, no parece conducir a la asimetría máxima, sino a la ampliación del pico 2D. Por lo tanto, puede que no sea posible distinguir entre láminas de una sola capa atómica y láminas con más de una, por ejemplo, más de 10 capas atómicas si el apilamiento de esas capas es turboestrático.

Muchos investigadores también creen que más de 10 capas apiladas AB dan como resultado una asimetría clara de la banda 2D en la espectroscopía Raman. La FIG. 6 muestra ejemplos de espectros de pico 2D de varias muestras. En particular, la FIG. 6a muestra datos espectroscópicos 605 y un pico ajustado por error de mínimos cuadrados 610 para grafito adecuado para su uso como material de partida en el aparato 1. La FIG. 6b muestra datos espectroscópicos 615 y un pico ajustado por error de mínimos cuadrados 620 para ELICARB GRAPHENE. La FIG. 6c muestra datos espectroscópicos 625 y un pico ajustado por error de mínimos cuadrados 630 para una primera muestra de capas de grafito 116 separadas y deshidrogenadas. La figura 6d muestra los datos espectrales 635 y un pico ajustado

por error de mínimos cuadrados 640 para una segunda muestra de capas de grafito 116 separadas y deshidrogenadas.

Estas imágenes ilustran que los umbrales R^2 de 0,98, 0,99 y 0,995 son
5 capaces de distinguir entre picos con diferentes simetrías. Con base en estos
resultados, estimamos que el 50% o más del grafeno producido por expansión
electroquímica seguido de tratamiento térmico tiene menos de 10 capas atómicas
apiladas en AB, por ejemplo, más del 60% o más del 70% tiene menos de diez
capas atómicas apiladas AB. Además, también estimamos que más del 10% del
10 grafeno producido por la expansión electroquímica seguido de tratamiento térmico es
grafeno de una capa, por ejemplo, más del 20% o más o 50%.

En contraste, estimamos que más del 90% del material de grafito fuente
adecuado para la introducción en el aparato 1 tiene 10 o más capas apiladas en AB.
15 También estimamos que más del 90% del grafito expandido convencionalmente tiene
más de 10 capas apiladas en AB, por ejemplo, más del 95% o más del 99%.

Los materiales de grafito hidrogenados y deshidrogenados descritos en este
documento se pueden usar en dispositivos semiconductores (por ejemplo, en
20 transistores). Los materiales de grafito también se pueden usar en pantallas de
visualización tales como pantallas táctiles, celdas solares y en dispositivos
nanotecnológicos. Los materiales de grafito también pueden usarse como
componentes de electrodos en supercondensadores y baterías, tales como, por
ejemplo, baterías de litio, litio-compuesto y baterías sin litio. Los materiales de grafito
25 también pueden usarse como capas conductoras, por ejemplo, como capas
conductoras transparentes. Los materiales de grafito también se pueden usar en
tintas y pinturas, incluidas tintas y pinturas funcionales. Los materiales de grafito
también se pueden usar en compuestos, por ejemplo, con polímeros o metales, que
incluyen aplicaciones como materiales de interfaz térmica o blindaje
30 electromagnético.

Se han descrito varias implementaciones. Sin embargo, se entenderá que se
pueden hacer varias modificaciones. Por ejemplo, se puede usar una variedad de
diferentes disolventes y dispersantes. Las muestras polidispersas y no homogéneas
35 de grafeno se pueden tratar para reducir la polidispersidad y/o mejorar la
homogeneidad. Por ejemplo, la distribución de tamaños se puede ajustar mediante
filtración o centrifugación. La cantidad de hidrogenación se puede ajustar mediante

las condiciones de la reacción electroquímica, por ejemplo, ajustando el voltaje utilizado y el contenido de agua. La distribución del número de capas se puede cambiar por sedimentación, centrifugación u otras técnicas.

5 Como otro ejemplo, las capas de grafito hidrogenado pueden deshidrogenarse mediante fototratamiento. Por ejemplo, la luz visible, la luz ultravioleta y la microondas pueden usarse para impulsar la deshidrogenación de las capas de grafito hidrogenado, disminuyendo por lo tanto la relación de área D/G, que se cree que corresponde a una disminución en la densidad del defecto. La FIG. 5 es
10 un gráfico de un par de espectros Raman superpuestos de capas de grafito hidrogenado 106 de una sola ubicación después del lanzamiento de la suspensión 125 y el secado a 300°C. En particular, el espectro 505 se recogió antes y el espectro 510 se recogió después de la irradiación con láser a aproximadamente 25 mW en el foco de un objetivo de 100X durante unos segundos en condiciones
15 atmosféricas. Como se muestra, la relación de área D/G disminuye en más de un factor de cinco. Esto indica una conversión de capas de grafito hidrogenado 106 en capas de grafito deshidrogenado 116.

 Por consiguiente, otras implementaciones están dentro del alcance de las
20 siguientes reivindicaciones.