

MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (RGO) DE ALTA CALIDAD

1. Campo tecnológico

Esta invención está relacionada con el método para la producción de óxido de grafeno reducido (rGO) de alta calidad mediante un método de hidrotermal asistido por microondas. El material aquí descrito es un material versátil con usos en electrónica y nanotecnología, como transistores de película delgada, sensores de gases y biosensores, capacitores y supercondensadores; en energía como celdas solares y celdas fotovoltaicas; en reforzamiento de materiales poliméricos y cerámicos, como refuerzo en materiales compuestos en la industria aeroespacial y automotriz y en medicina y biotecnología, como marcadores en imágenes médicas y recubrimientos antiadherentes. La versatilidad y las propiedades únicas de este material lo convierten en un campo de investigación en crecimiento, y se espera que continúe encontrando nuevos usos en una variedad de sectores en el futuro.

2. Estado del arte

El grafeno es un material bidimensional compuesto por una sola capa de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal. Dicho material ha despertado la atención de la comunidad científica debido a sus inusuales propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas. Durante los últimos años, se han desarrollado muchos enfoques para la preparación de grafeno, incluidos métodos micromecánicos, crecimiento epitaxial, exfoliaciones ultrasónicas de grafito, deposición química de vapor (CVD), y la reducción química y/o térmica del óxido de grafeno (GO). Entre ellos, la reducción química y térmica del óxido de grafeno se consideran métodos prometedores para la producción de grafeno a gran escala. Implica la síntesis de óxido de grafeno (GO), el proceso de exfoliación y la posterior reducción de GO a rGO.

En la patente US9428394 se describe una forma altamente oxidada de óxido de grafeno y un método para su producción. Este incluye la mezcla de una fuente de grafito con una solución que contiene al menos un oxidante y al menos un agente protector, luego la oxidación de la fuente de grafito con al menos un oxidante en presencia de al menos un agente protector para formar el óxido de grafeno. También se describe la reducción de óxido de grafeno en grafeno convertido químicamente, que es significativamente más conductor de electricidad que el grafeno convertido químicamente preparado a partir de otras fuentes de óxido de grafeno. Sin embargo, el uso de agentes reductores químicos es una de las principales desventajas del método para su producción a gran escala.

En la patente KR102426992B1 se describe un método para producir óxido de grafeno reducido a partir de óxido de grafeno y con alta conductividad. Además, se proporciona un dispositivo de almacenamiento de energía que tiene una alta capacidad de carga/descarga y buenas propiedades eléctricas que incluyen confiabilidad y durabilidad, y un método para fabricar el mismo. Es un método binario que incluye una reducción térmica inicial seguida de una reducción química.

En la patente US11469009B2 describen un proceso que comprende: (a) preparación de una dispersión de grafeno en un medio fluido o un gel de óxido de grafeno (b) depositación de la dispersión de grafeno sobre una superficie de un sustrato sólido de soporte bajo una tensión de corte para formar una capa húmeda de óxido de grafeno (c) eliminación del medio fluido de la capa húmeda de láminas de óxido de grafeno para formar una capa seca (d) tratamiento térmico de la capa seca de óxido de grafeno a una temperatura de tratamiento térmico de 55 °C a 3200 °C durante un período de tiempo deseado para producir una película de grafito poroso que tiene poros y láminas de grafeno constituyentes o una red 3D.

En la patente KR102395475B1 presentan un método para preparar partículas de óxido de grafeno reducido (rGOW). Las partículas de grafito se colocan en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. Se proporciona una alimentación de clorato a la mezcla de reacción de grafito mientras se agita mediante el rociador. La suspensión de óxido de grafito resultante se bombea a un sistema de filtración tangencial donde se purifica y concentra. Luego, la suspensión concentrada se alimenta a un secador por aspersión caliente donde se seca y se reduce químicamente simultáneamente para producir partículas de rGOW.

La patente CN105950109A describe un material compuesto de óxido de grafeno reducido con dióxido de estaño y óxido férrico, su método de preparación y aplicación. El método involucra una reducción y anclaje de estaño y hierro simultáneo a través de un método hidrotermal usando como precursores químicos tetracloruro de estaño pentahidratado y cloruro de hierro hexahidratado para obtener el material compuesto. El dióxido de estaño y el óxido férrico se combinan con óxido de grafeno reducido para aumentar la capacidad de polarización de la interfaz del material compuesto, la adaptación de impedancia y atenuación del material compuesto se mejoran mediante la sinergia de la pérdida magnética y la pérdida dieléctrica para mejorar el rendimiento de absorción de microondas.

En la patente KR101894543B1 se divulga un método para producir óxido de grafeno reducido mediante una solución acuosa de óxido de grafito a la que se añadió glucosa, y luego se aplicó un proceso hidrotermal a esta solución acuosa de GO para formar un gel de óxido de grafeno reducido (rGO). Finalmente, el gel de rGO se dispersa en una solución acuosa de ácido acético y se elimina la humedad para obtener polvo de rGO.

La patente CN116239106A presenta un método asistido por microondas para preparar aerogel de óxido de grafeno reducido de alta conductividad térmica. El

procedimiento consiste en usar calentamiento por microondas para reducir el óxido de grafeno. El método es simple y conveniente de operar, y el óxido de grafeno se reduce y repara dopando el grafito nanoconductor y combinando calentamiento por microondas.

La patente CN110078057A describe un óxido de grafeno reducido con baja resistividad y un método de preparación para preparar óxido de grafeno reducido mediante CVD (deposición química de vapor) asistida por lámina de cobre. Mediante el uso de reducción de CVD asistida por lámina de cobre, los grupos funcionales que contienen oxígeno en el grafeno se pueden grabar de manera efectiva y se pueden reparar los defectos, de modo que el grafeno preparado tiene una resistividad de 300-500 Ω/sq . En comparación con otros métodos de reducción, el método puede reducir al menos un orden de magnitud de resistividad. El grafeno preparado tiene las características de baja resistividad, pocos defectos y alta calidad y es aplicable a la producción en grandes superficies a gran escala.

La patente CN113277501A describe aerogel de óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno y su aplicación en la preparación de un material absorbente. El método de preparación usa una mezcla de dispersión de óxido de grafeno, urea y etilenglicol a la que se le aplica ultrasonidos y luego se transfiere a un recipiente para tratamiento hidrotermal. Los reactivos aplicados no son tóxicos e inofensivos; y el aerogel preparado muestra excelentes propiedades dieléctricas y de absorción de microondas y tiene muy buenas perspectivas de aplicación. Aunque la patente manifiesta que el período de preparación es corto y simple, el calentamiento convencional es del orden de horas, desde 18 hasta 24 horas a altas temperaturas, lo que dificulta su uso a gran escala.

Los métodos de reducción más usados descritos anteriormente en general presentan las siguientes desventajas a nivel de reducción química y térmica. La

reducción química utiliza agentes reductores fuertes tales como monohidrato de hidracina, hidroquinona y borohidruro de sodio. Estos productos químicos pueden dañar el medio ambiente o tener un costo prohibitivo cuando se utilizan en la industria a gran escala. Además, las capas de grafeno tienden a aglomerarse y formar estructuras gráficas cuando se utilizan productos químicos fuertes. La eficiencia de reducción es insatisfactoria, requiere un tiempo de tratamiento prolongado y produce rGO con un contenido de oxígeno generalmente superior al 15%. En la reducción térmica, el tratamiento prolongado a alta temperatura no solo consume energía, sino que también provoca la fragmentación del grafeno y muchos defectos estructurales.

Como se evidencia en el estado del arte y para resolver los problemas de las tecnologías descritas anteriormente, es necesario una invención que proporcione un método para la producción de óxido de grafeno reducido (rGO) de alta calidad, que sea fácil, económico, rápido y eficiente, que ofrezca seguridad, economía y ventajas de protección ambiental. Asimismo, que permita ahorrar energía, ofrecer tiempos de reacción cortos, que disminuya las reacciones secundarias, aumente la eficiencia, y finalmente, que no emplee agentes reductores químicos tóxicos o disolventes orgánicos que contaminen el medio ambiente y que no sean perjudiciales para el cuerpo humano.

3. Breve descripción de la invención

En el sector de almacenamiento de energía se busca la utilización de materiales basados en grafenos con alta conductividad eléctrica, sin embargo, la mayoría de estos materiales obtenidos por tratamientos de reducción térmicos y químicos presentan contenido de oxígeno generalmente superior al 15%, fragmentación del grafeno y defectos estructurales. Para encontrar solución al problema expuesto, la presente invención se refiere a un método para la producción de óxido de grafeno reducido (rGO) de alta calidad mediante un tratamiento hidrotermal asistido por

microondas. La diferencia del método propuesto con los que se plantean en el estado del arte radica fundamentalmente en la unificación de la etapa de exfoliación y reducción a través del calentamiento por microondas, que ofrece un calentamiento rápido y selectivo. El método consiste en las siguientes etapas: a) oxidación del grafito, b) purificación del óxido de grafito y c) exfoliación y reducción del óxido de grafeno.

4. Descripción de las figuras

La **Figura 1** presenta un diagrama de flujo que ilustra un método para preparar óxido de grafeno reducido (rGO) de alta calidad según la presente invención.

La **Figura 2** presenta los difractogramas de rayos X del grafito, óxido de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido (rGO).

La **Figura 3** presenta el espectro raman del óxido de grafeno reducido (rGO).

La **Figura 4** presenta micrografías TEM del óxido de grafeno reducido (rGO).

5. Descripción detallada de la invención

Para soportar esta invención, se presenta el proceso de obtención de óxido de grafeno reducido (rGO) que se presenta en la Figura 1 y comprende:

a) Oxidar 1 gramo de grafito a través del método de Tour, usando una mezcla ácida de H_2SO_4 y H_3PO_4 en una relación volumétrica 9:1 con 6 gramos de KMnO_4 a temperaturas entre 40 a 50°C por 20 a 24 horas hasta obtener un precipitado de óxido de grafito; La reacción se enfría a temperatura ambiente agregando agua destilada fría (4°C) (~360 ml) junto con H_2O_2 al 30 % (1.5 ml). En la Figura 2 se evidencia la evolución estructural que sufre el material de partida hasta obtener óxido de grafeno reducido;

b) Lavar el precipitado de óxido de grafito con agua destilada y HCl, entre 6 y 10 veces usando el método de centrifugación hasta obtener una dispersión con pH entre 6 y 8; y

c) Exfoliar y reducir la dispersión de óxido de grafito con un tratamiento hidrotermal asistido por microondas en aire por entre 40 a 60 segundos hasta obtener óxido de grafeno reducido. Particularmente, el tratamiento hidrotermal asistido por microondas del método se realiza en un microreactor, con agua como solvente, a temperatura entre 180°C a 210°C, presión entre 1600 a 1800 KPa y potencia entre 800 a 1600w;

d) Lavar el precipitado de óxido de grafeno reducido entre 2 y 5 veces usando el método de centrifugación; y

e) Secar el óxido de grafeno reducido purificado en un horno de vacío entre 60 y 120°C. En las Figuras 3 y 4 se presentan el espectro vibracional raman y la morfología final del rGO obtenido.