(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 988 017**

(51) Int. Cl.:

C01B 32/19 (2007.01)
C25B 1/28 (2011.01)
C25B 1/135 (2011.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2020 PCT/KR2020/004833**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2020 WO20209635**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2020 E 20788015 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024 EP 3954652**

(54) Título: **Nanohoja de grafeno dispersable en agua**

(30) Prioridad:

11.04.2019 KR 20190042597

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2024

(73) Titular/es:

MEXPLORER. CO., LTD. (100.0%)
55, Hanyangdaehak-ro, Sangnok-gu
Ansan-si, Gyeonggi-do 15588, KR

(72) Inventor/es:

KANG, SUNG OONG;
PARK, SI WOO y
JANG, BYUNG KWON

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nanohoja de grafeno dispersable en agua

[Campo técnico]

La presente invención se refiere a una nanohoja de grafeno y a un método de fabricación de la misma y más particularmente, a una nanohoja de grafeno dispersable en agua y a un método de fabricación de la misma y a una composición que comprende la nanohoja de grafeno.

[Antecedentes de la técnica]

El grafeno es un material de carbono en forma de una fina película bidimensional en la que los átomos de carbono con orbitales híbridos sp^2 están dispuestos en una estructura reticular cristalina de panal hexagonal y apilados con un fino espesor a nivel atómico. El grafeno es un material muy estable desde el punto de vista estructural y químico, y se ha informado de que el grafeno tiene una resistencia a la tracción de aproximadamente 130 GPa y una conductividad térmica de aproximadamente 4,800 – 5,300 W/m·K así como propiedades eléctricas elevadas de una densidad de corriente máxima admisible de aproximadamente 10^8 A/cm^2 o más y una movilidad de carga de aproximadamente 280,000 cm^2/V·s. Una propiedad del grafeno como excelente conductor es que tiene una movilidad de carga que es aproximadamente 100 veces más rápida que la silicona, y puede conducir aproximadamente 100 veces más corriente que el cobre. Además, se sabe que el grafeno puede tener mayor transmitancia que el óxido de indio y estaño (ITO) utilizado como electrodo transparente convencional. Aprovechando las propiedades del grafeno descritas anteriormente, se están realizando estudios para aplicar el grafeno en diversos campos industriales.

Mientras tanto, el grafeno está hecho de carbono, y se utiliza en los campos industriales sólo en forma dispersa principalmente en un disolvente orgánico después de que la superficie de grafeno se recubre o grupos funcionales químicos se unen a la superficie de grafeno. Sin embargo, para aplicar e implementar eficazmente las excelentes propiedades del grafeno en la industria de materiales, ya que las ventajas tecnológicas y económicas de las nanohojas de grafeno dispersables en agua que se dispersan de forma estable en agua son muy grandes, ha surgido la necesidad de disponer de nanohojas de grafeno dispersables en agua.

De acuerdo con lo anterior, como método para dispersar grafeno en agua, convencionalmente, se conoce un método de oxidación de una capa de carbono de grafito para preparar óxido de grafeno en el que los grupos funcionales de oxígeno están acoplados aleatoriamente a una parte de la capa de carbono utilizando el mismo, o un método de sulfonación de los grupos funcionales de oxígeno acoplados aleatoriamente al óxido de grafeno como el anterior y sustituyendo algunos o todos los grupos funcionales de oxígeno por grupos funcionales de sulfonato, y de este modo restaurar localmente la estructura de conjugación e inducir una fuerte carga superficial para dispersarlo en agua. Además, se conoce un método de dispersión de nanohojas de grafeno, que se producen por exfoliación mecánica de una capa de carbono de grafito, utilizando un agente dispersante orgánico o inorgánico.

Sin embargo, se sabe que el óxido de grafeno pierde significativamente las propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y térmicas del grafeno, ya que una cantidad excesiva de grupos funcionales de oxígeno se une aleatoriamente a la capa de carbono y destruye gravemente la estructura intrínseca del grafeno. Además, se sabe que en el caso del grafeno dispersable en agua mediante sulfonación del óxido de grafeno, dado que se requiere un procedimiento de varias etapas de oxidación y reducción primero del grafeno y sulfonación, etc y que la sustitución de los grupos funcionales de oxígeno por grupos funcionales de sulfonato es local, es difícil compensar los problemas mencionados de distorsión estructural y degradación del óxido de grafeno. Además, cuando las nanohojas de grafeno producidas por exfoliación de una capa de carbono de grafito se dispersan en agua utilizando un agente dispersante orgánico o inorgánico, existe el inconveniente de que la aplicación de las nanohojas de grafeno se ve muy limitada en función de los problemas de pureza de las nanohojas de grafeno en la composición de grafeno que contiene las nanohojas de grafeno, la separación de fases entre las nanohojas de grafeno y los agentes dispersantes, y la sedimentación de las nanohojas de grafeno, así como el tipo y la naturaleza del agente dispersante orgánico o inorgánico utilizado.

Por lo tanto, además de los métodos convencionales conocidos, existe una demanda continua de nanohojas de grafeno con una excelente dispersabilidad en agua que sean a la vez sencillas y que también mejoren los problemas de distorsión estructural del grafeno y el consiguiente deterioro de las propiedades físicas.

Markovic Zoran et al: ‚Antibacterial potential of electrochemically exfoliated graphene sheets", Journal of Colloid and Interface Science, Academic Press, Inc, US, vol. 500, 2 de abril de 2017, páginas 30-43, ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/J.JCIS.2017.03.110 divulga un estudio en el que los autores han tratado de establecer la correlación entre la estructura del grafeno y sus propiedades antibacterianas. El procedimiento de exfoliación se llevó a cabo en una celda electroquímica de grafito pirolítico de dos electrodos altamente orientados. Como electrolito se utilizó una solución de persulfato de amonio. Las láminas de grafeno exfoliadas se dispersaron en medios acuosos y se caracterizaron mediante microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopia de

fotoelectrones X, difracción de rayos X, resonancia paramagnética electrónica, potencial zeta, mediciones del ángulo de contacto y energía superficial. Los ensayos antibacterianos han demostrado la ausencia de actividad antibacteriana significativa. El principal efecto sobre las bacterias fue un ligero cambio en su morfología. La membrana permaneció intacta a pesar del cambio significativo del contenido químico de los componentes de la membrana.

Markovic Zoran et al: "Semi-transparent, conductive thin films of electrochemical exfoliated graphene", RSC Advances, vol. 6, no. 45, 1º de enero de 2016, páginas 39275-39283, DOI: 10.1039/C6RA04250C presenta los resultados de la exfoliación electroquímica de dos precursores de grafeno diferentes bajo un voltaje de corriente continua aplicado de +12 V. Las técnicas de caracterización utilizadas (análisis elemental, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, difracción de rayos X, espectroscopia de fotoelectrones X, espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo y microscopia de fuerza atómica) mostraron que el polvo exfoliado está altamente funcionalizado con un bajo contenido de carbono/oxígeno que es similar al óxido de grafeno. Las láminas de grafeno exfoliadas dispersadas en N,N'-dimetilformamida se depositaron en ano-discos mediante filtración al vacío y se transfirieron a sustratos de vitrocerámica. El recocido térmico de las películas depositadas a 600 °C durante 30 minutos produjo un aumento de la proporción carbono/oxígeno de más de 3 veces y una disminución de la resistencia de la lámina del 25 %. Los valores más bajos de la resistencia de lámina de las láminas delgadas de grafeno recocido se situaron en el intervalo de 0.32 ± 0.04 a 0.84 ± 0.1 kohm sq^{-1} en función de la fuente de grafito utilizada.

El Documento US2016318766A1 divulga un método de fabricación de polvos de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito que contiene las etapas de: A. Fabricación de una pluralidad de varillas de grafeno y B. Exfoliación electroquímica de la pluralidad de varillas de grafeno. En la etapa A se incluyen subetapas de: a1. Mezclar grafito de veta con aglutinante polimérico; a2. Comprimir con un molde para preparar la pluralidad de varillas de grafito; y a3. Recocido a 500 C para grafitizar y eliminar el aglutinante polimérico de la pluralidad de varillas de grafito. En la etapa B se incluyen subetapas de: b1. Montar los electrodos en chips plurales; b2. Agregar electrolito y aplicar 10V entre la pluralidad de varillas de grafito y un cátodo conductor en los chips plurales durante 1 hora; y b3. Filtración y lavado repetido con agua y un disolvente orgánico de los polvos sobre la pluralidad de varillas de grafeno y un disolvente orgánico, y posterior secado de los polvos, produciendo de este modo polvos de grafeno con un rendimiento de monocapa preferiblemente elevado.

[Divulgación]

[Problema técnico]

Es un objeto de la presente invención proporcionar una nanohoja de grafeno dispersable de forma estable en agua, un método de fabricación de la misma, y una composición de grafeno dispersable en agua que comprende la nanohoja de grafeno dispersable en agua. Más específicamente, es un objeto de la presente invención proporcionar una nanohoja de grafeno que pueda presentar excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y térmicas del grafeno y que pueda dispersarse de forma estable en agua sin utilizar un agente dispersante separado, un método de fabricación de la misma, y una composición de grafeno obtenida utilizando la misma.

[Solución técnica]

Según un aspecto, se proporciona una nanohoja de grafeno dispersable en agua como se establece en la reivindicación 1. Las características opcionales se establecen en las reivindicaciones 2 a 6.

Según otro aspecto, se proporciona una composición de grafeno dispersable en agua como se establece en la reivindicación 7. Las características opcionales se establecen en la reivindicación 8.

Según otro aspecto, se proporciona un método de fabricación de una nanohoja de grafeno dispersable en agua como se establece en la reivindicación 9. Las características opcionales se establecen en las reivindicaciones 10 a 11.

[Efectos ventajosos]

La nanohoja de grafeno dispersable en agua de la presente invención puede proporcionar una composición de grafeno dispersable en agua que puede dispersarse de forma estable en agua, y más específicamente tiene una excelente dispersabilidad y estabilidad de dispersión sin utilizar sustancialmente un agente dispersante mientras se utiliza agua como disolvente. Como resultado, es posible proporcionar diversos y sencillos métodos de aplicación y utilización técnica, económica y medioambiental de los materiales que utilizan grafeno.

Además, la nanohoja de grafeno dispersable en agua de la presente invención puede presentar excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y térmicas inherentes al grafeno.

Además, cuando se utiliza el método para fabricar una nanohoja de grafeno dispersable en agua de la presente invención, es posible proporcionar una nanohoja de grafeno que tenga una excelente dispersabilidad en agua como se ha descrito anteriormente, y una composición de grafeno que utilice la misma.

[Descripción de los dibujos]

Los siguientes dibujos adjuntos a esta memoria descriptiva son para ilustrar realizaciones preferidas de la presente invención, y sirven para facilitar la comprensión de los detalles técnicos de la presente invención junto con el contenido descrito anteriormente de la presente invención, y de este modo la presente invención no debe interpretarse como limitada sólo a los asuntos descritos en los dibujos.

La figura 1 muestra un resultado del análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de las nanohojas de grafeno dispersables en agua según la presente invención.

La figura 2 muestra un resultado de la observación por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las nanohojas de grafeno dispersables en agua según la presente invención.

La figura 3 muestra (a) un resultado de la observación mediante un microscopio de fuerza atómica de las nanohojas de grafeno dispersables en agua según la presente invención, y muestra (b) un resultado del análisis estadístico de su distribución de espesores tras la medición mediante un microscopio electrónico atómico.

La figura 4 muestra un resultado de la observación de la estabilidad de dispersión en agua de las nanohojas de grafeno dispersables en agua según la presente invención mediante Turbiscan.

La figura 5 muestra un resultado del análisis de espectroscopia fotoelectrónica en las nanohojas de grafeno no dispersables en agua fabricadas con la condición de que el pH de la solución acuosa electrolítica mixta se mantenga en 7 o menos durante la reacción electroquímica en la solución acuosa electrolítica mixta, a diferencia del método de fabricación de las nanohojas de grafeno dispersables en agua según la presente invención.

[Mejor Modo]

Nanohoja de grafeno dispersable en agua

Como resultado de una intensa investigación para preparar una nanohoja de grafeno con una excelente dispersabilidad en agua, los inventores de la presente invención han fabricado una nanohoja de grafeno en la que al menos una parte de la porción final del plano basal de la capa de carbono de grafeno está sulfatada, y han descubierto que la nanohoja de grafeno preparada de este modo mantiene la estructura y las propiedades físicas del plano basal inherentes al grafeno sin destrucción ni distorsión de la estructura de los átomos de carbono en el plano basal del grafeno por grupos funcionales de oxígeno en el óxido de grafeno, y tiene la propiedad de dispersarse de forma estable en agua sin un agente dispersante separado, y de este modo han completado la presente invención.

Más específicamente, la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención puede mantener una capa de carbono monocristalina en el plano basal, y puede presentar una excelente dispersabilidad en agua excluyendo la oxidación aleatoria del grafeno y sulfatando selectivamente el borde del grafeno e induciendo de este modo una fuerte carga superficial.

La nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención tiene una estructura en la que al menos una parte de la porción final del plano basal de la capa de carbono está sulfatada. Específicamente, la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención puede tener una estructura en la que el borde del plano basal está selectivamente sulfatado.

En la presente invención, el plano basal puede estar compuesto de una capa de carbono monocristalina, y la capa de carbono monocristalina representa una capa de carbono en la que los átomos de carbono están dispuestos regularmente en una estructura hexagonal.

En la nanohoja de grafeno dispersable en agua, al menos una parte de la porción final del plano basal, más específicamente, el borde está selectivamente sulfatado, y de este modo se puede inducir polaridad en la nanohoja de grafeno dispersada en agua. De forma más específica, se puede inducir una carga superficial negativa (-) en la nanohoja de grafeno dispersa en agua. El efecto de la presente invención es, pero no se limita a, que la "dispersabilidad en agua" de la nanohoja de grafeno dispersable en agua puede deberse a la polaridad impartida por los grupos sulfato formados en al menos una parte de la porción final del plano basal. En una realización, el potencial zeta (ζ) de la nanohoja de grafeno dispersable en agua puede ser de -25 mV o menos ($\zeta \leq -25$ mV).

En la memoria descriptiva de la presente invención, el potencial zeta puede tener un error de medición dependiendo del dispositivo de medición, pero puede representar un valor medido utilizando un dispositivo de medición de potencial zeta (ELSZ-1000, OTSUKA Electronics) después de preparar una dispersión acuosa que

contiene nanohojas de grafeno dispersables en agua a una concentración de 0.01 % en peso utilizando agua como disolvente.

En una realización, el grado de sulfatación de la nanohoja de grafeno dispersable en agua puede confirmarse por la proporción de átomos de azufre y carbono en la nanohoja de grafeno, y la proporción de átomos de azufre y carbono (proporción S/C) en la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención puede ser, pero no se limita a, por ejemplo, 0.005 a 0.05, y en una realización, 0.008 a 0.02. Si la proporción de átomos de azufre y carbono se encuentra dentro del intervalo anterior, puede producirse un efecto de excelente dispersabilidad en agua.

En la memoria descriptiva de la presente invención, la proporción de átomos de azufre y carbono representa la proporción de estas concentraciones atómicas con base en el valor de cada concentración atómica (%) de carbono y azufre medida mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Además, el diámetro promedio del plano basal de la nanohoja de grafeno dispersable en agua puede ser, pero no está limitado a, 0.1 a 10 μm, específicamente 0.5 a 5 μm, y el espesor promedio del plano basal puede ser, pero no está limitado a, 1 a 6 nm, específicamente 2 a 4 nm. Si el diámetro promedio y el espesor promedio del plano basal de la nanohoja de grafeno dispersable en agua se encuentran dentro de los intervalos mencionados, ésta tiene un área superficial específica muy grande y puede tener el efecto de presentar excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas.

En la memoria descriptiva de la presente invención, el diámetro promedio del plano basal significa un valor estadístico después de medir el diámetro de cada una de las 100 nanohojas de grafeno dispersables en agua entre una pluralidad de nanohojas de grafeno recubiertas sobre un sustrato de óxido de silicona (SiO_2), y el diámetro promedio puede ser un valor medido según un método comúnmente utilizado, por ejemplo, un valor medido utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM). Además, el espesor promedio del plano basal indica un valor estadístico tras medir el espesor de cada una de las 100 nanohojas de grafeno dispersables en agua entre una pluralidad de nanohojas de grafeno recubiertas sobre un sustrato de óxido de silicona (SiO_2), y el espesor promedio puede ser un valor medido según un método comúnmente utilizado, por ejemplo, un valor medido utilizando un microscopio de fuerza atómica.

Composición de grafeno dispersable en agua

En un aspecto, la presente invención puede proporcionar una composición de grafeno dispersable en agua que comprende una nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención, y agua. Además, la composición de grafeno dispersable en agua puede no comprender sustancialmente un agente dispersante, debido a la excelente dispersabilidad en agua de la nanohoja de grafeno dispersable en agua.

En la memoria descriptiva de la presente invención, el agente dispersante se refiere a un material opcionalmente agregado para mejorar la dispersabilidad en agua de la nanohoja de grafeno dispersable en agua, y el tipo del mismo no está limitado, y por ejemplo, puede referirse a un agente dispersante orgánico conocido y a un agente dispersante inorgánico. El agente dispersante orgánico puede ser, pero no está limitado a, por ejemplo, ácidos carboxílicos saturados e insaturados que tengan de 1 a 20 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos carboxílicos alicíclicos y aromáticos que tengan de 6 a 34 átomos de carbono. Además, como anhídrido alquenil succínico, pueden mencionarse el anhídrido octenil succínico, el anhídrido dodecenil succínico, el anhídrido hexadecenil succínico, etc. Como agente dispersante orgánico que tenga un grupo tiol, pueden mencionarse, por ejemplo, alcanotioles tales como el mercaptoetanol, el mercapto-2-propanol, el 1-mercapto-2,3-propanediol, el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, el ácido mercaptosuccínico, el hexanotiol, el pentanoditiol, el dodecanotiol, el undecanotiol y el decanotiol. El agente dispersante orgánico que tiene un anillo fenólico puede ser, por ejemplo, trifenilfosfina, tributilfosfina, trioctilfosfina, tributilfosfina y similares. El agente dispersante orgánico que tiene un grupo amino puede ser, por ejemplo, propilamina, butilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, 2-etilhexilamina, nonilamina, decilamina, dodecilamina, hexadecilamina, oleilamina y similares.

Además, puede no comprender un surfactante conocido que también pueda utilizarse como agente dispersante, y tal surfactante puede comprender, por ejemplo, un surfactante aniónico, un surfactante no iónico, un surfactante anfotérico y un surfactante catiónico. El surfactante aniónico puede ser, por ejemplo, sales de ácidos grasos superiores, alquilsulfonatos, α-olefinsulfonato, sales del ácido alcanosulfónico, sales de alquilbencenosulfonato, sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, sales de ésteres de ácido alquil sulfúrico, sales de éster de alquil éter de ácido sulfúrico, sales de éster de alquil ácido fosfórico, sales de éster de alquil éter de ácido fosfórico, carboxilatos de alquil éter, sal de éster metílico de ácido graso α-sulfona o tauratos metílicos. El surfactante no iónico puede ser, por ejemplo, éster de ácido graso de glicerina, éster de ácido graso de poliglicerol, éster de ácido graso de sacarosa, éster de ácido graso de sorbitán, éster de ácido graso de sorbitán polioxietilenado, alquil éter polioxietilenado, alquilfenil éter polioxietilenado, éster de ácido graso polioxietilenado, alcanolamida de ácido graso, alquilglucósido y similares. El surfactante anfotérico puede ser,

por ejemplo, alquil betaína, amida de ácido graso propil betaína, óxido de alquilamina y similares. El surfactante catiónico puede ser, por ejemplo, sal de alquiltrimetilamonio, sal de dialquildimetilamonio, sal de alquildimetilbencilamonio, sal de alquilpiridinio y similares. Además, se pueden ejemplificar los surfactantes poliméricos, tales como los surfactantes a base de flúor, los derivados de la celulosa, los policarboxilatos y los sulfonatos de poliestireno.

La composición de grafeno dispersable en agua comprende agua como disolvente y está sustancialmente libre de un agente dispersante, en la que el término "sustancialmente libre" significa que el contenido del agente dispersante es 5 % en peso o menos, por ejemplo 4 % en peso o menos, 3 % en peso o menos, 2 % en peso o menos, 1 % en peso o menos, o 0 % en peso (es decir, no comprende nada) con base en el peso total de la composición que comprende el agua y la nanohoja de grafeno dispersable en agua.

La composición de grafeno dispersable en agua incluye una nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención, en la que la nanohoja de grafeno dispersable en agua puede estar compuesta, por ejemplo, de una sola capa, puede comprender un laminado de nanohojas de grafeno dispersable en agua compuesto de una pluralidad de capas de carbono, y puede comprender una forma de mezcla de las mismas, pero no está limitada a ello.

Además, el contenido de la nanohoja de grafeno dispersable en agua en la composición de grafeno dispersable en agua puede ajustarse según sea necesario y no está limitado a ello, pero por ejemplo, puede estar comprendido en una cantidad de 0.01 a 10 % en peso con base en el peso total de la composición.

La composición de grafeno dispersable en agua puede presentar una excelente dispersabilidad en agua y estabilidad de dispersión en agua. Específicamente, la composición de grafeno dispersable en agua puede presentar un cambio en la transmitancia óptica de 5 % o menos cuando se almacena a temperatura ambiente durante 12 semanas, y puede mostrar una excelente dispersabilidad en agua, así como estabilidad de dispersión en agua. En una realización, el cambio en la transmitancia óptica puede representar 5 % o menos, preferiblemente 1 % a 4 %, más preferiblemente 0.1 % a 3 %, y más preferiblemente 0.01 % a 2 %.

En la memoria descriptiva de la presente invención, la transmitancia óptica puede medirse utilizando un método conocido. En una realización, para medir la estabilidad de dispersión en agua de la composición de grafeno dispersable en agua, el cambio en la transmitancia óptica puede calcularse y expresarse utilizando el valor medido de transmitancia óptica (%) inmediatamente después de la preparación utilizando el equipo Turbiscan (Turbiscan Lab Expert, Leanontech) (fuente de luz: rayo infrarrojo cercano de 880 nm) y el valor medido después de 12 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, tras preparar una composición de grafeno dispersable en agua que contiene 0.01 % en peso de nanohoja de grafeno dispersable en agua utilizando agua como disolvente.

Método de fabricación de la nanohoja de grafeno dispersable en agua

En un aspecto, la presente invención proporciona un método de fabricación de la nanohoja de grafeno dispersable en agua.

El método de fabricación de la nanohoja de grafeno dispersable en agua comprende las etapas de sumergir al menos una parte del electrodo positivo de un material de grafito y el electrodo negativo de un material metálico en una solución acuosa electrolítica mixta que contiene una sal de persulfato, que contiene ion persulfato ($S_2O_8^{2-}$); una sal básica; y una solución reguladora, e inducir la sulfatación en la porción final de la nanohoja de grafeno derivada del grafito mediante una reacción electroquímica. Específicamente, para inducir la sulfatación en la porción final de la nanohoja de grafeno, el pH de la solución acuosa electrolítica mixta se mantiene en 7 o más durante la reacción electroquímica en la solución acuosa electrolítica mixta.

Específicamente, después de la preparación de la solución acuosa electrolítica mixta y el electrodo positivo de un material de grafito y el electrodo negativo de un material metálico para poner a punto un horno de reacción donde desarrollar la reacción electroquímica, cuando se aplica un campo eléctrico después de sumergir al menos una parte del electrodo positivo y el electrodo negativo en la solución acuosa electrolítica mixta preparada, los iones de persulfato en al menos una parte, específicamente, el borde de la porción final de la capa de carbono del grafito, que es el material del electrodo positivo, pueden reaccionar electroquímicamente para inducir la sulfatación. La reacción de sulfatación en al menos una parte de la porción final de la capa de carbono inducida mediante la reacción electroquímica en el campo eléctrico puede expresarse mediante la siguiente ecuación 1. En el siguiente esquema de reacción 1, el C-H representa un enlace presente en el borde de la capa de carbono en el grafito, y el ion persulfato está presente en una solución acuosa electrolítica mixta que contiene una sal de persulfato, lo que indica que se forma una nanohoja de grafeno sulfatada en el borde.

[Esquema de reacción 1] $\quad C\text{-}H + S_2O_8^{2-} \rightarrow C\text{-}O\text{-}SO^{3-} + H^+ + SO_4^-$

En primer lugar, para inducir la sulfatación selectiva en el borde de la capa de carbono grafitado mediante la reacción electroquímica, debe prepararse una solución acuosa electrolítica que contenga una sal de persulfato que contenga iones de persulfato. La solución acuosa electrolítica que contiene una sal de persulfato puede

prepararse y utilizarse directamente, o puede obtenerse y utilizarse un producto disponible en el mercado, pero sin limitarse a ello.

Específicamente, la solución acuosa electrolítica que contiene una sal de persulfato puede comprender al menos una seleccionada del grupo que consiste en persulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_8$), persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) y persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$). Para preparar la solución acuosa electrolítica que contiene una sal de persulfato, se agrega al agua destilada y se agita para preparar una solución acuosa electrolítica de persulfato al menos una seleccionada del grupo que consiste en persulfato de amonio, persulfato de potasio y persulfato de sodio, pero el método de preparación no se limita a ello. En este caso, la concentración molar de iones de persulfato en la solución acuosa del electrolito de persulfato se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0.01 M a 2 M.

Los inventores de la presente invención han confirmado mediante un experimento que, dado que los iones de persulfato contenidos en la solución acuosa electrolítica mixta que contiene una sal de persulfato son hidrolizados cuando el pH de la solución acuosa electrolítica mixta es 7 o inferior, es difícil inducir la sulfatación en una parte de la porción final de la capa de carbono mediante la reacción electroquímica. Por lo tanto, la solución acuosa electrolítica mixta puede prepararse agregando una sal básica además de la sal de persulfato para ajustar el pH a 7 o más, preferiblemente a 8 o más. En este caso, la sal básica que puede agregarse puede ser, pero no se limita a, por ejemplo, al menos una seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de litio, carbonato de sodio y carbonato de potasio. Al agregarse la sal básica, para preparar una solución acuosa electrolítica homogénea, es preferible utilizarlas después de mezclarlas y agitarlas. En este momento, la cantidad de sal básica que se va a agregar se agrega preferiblemente de modo que el pH de la solución acuosa electrolítica mixta que contiene la sal de persulfato y la sal básica se ajuste dentro del intervalo de 8 a 13.

Además, durante la reacción electroquímica en la solución acuosa electrolítica mixta que contiene la sal de persulfato y la sal básica, el pH de la solución acuosa electrolítica mixta debe mantenerse de forma estable en 7 o más para evitar la hidrólisis de los iones de persulfato y de este modo inducir establemente la sulfatación del borde de la capa de carbono. Por lo tanto, es preferible agregar además una solución reguladora para mantener el pH en 7 o más de la solución acuosa electrolítica mixta que contiene el persulfato y la sal básica durante la reacción electroquímica. En este momento, la solución reguladora que se agregará puede ser, pero no está limitado a, por ejemplo, al menos una seleccionada del grupo que consiste en acetato de amonio, carbonato de amonio, nitrato de amonio, acetato de metilamonio, carbonato de metilamonio, sulfato de metilamonio, nitrato de metilamonio, bicarbonato de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, sulfato de litio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, dihidrogenofosfato de litio, dihidrogenofosfato de sodio y dihidrogenofosfato de potasio, y es preferible mezclarlas y luego agitarlas, en términos de homogeneidad de la solución acuosa electrolítica mixta. En este momento, la cantidad de solución reguladora que se va a agregar se agrega preferiblemente de forma que el pH de la solución acuosa electrolítica mixta que contiene la sal de persulfato, la sal básica y la solución reguladora se ajuste dentro del intervalo de 8 a 13.

Para inducir la sulfatación en al menos una parte de la porción final de la capa de carbono que constituye la nanohoja de grafeno utilizando la solución acuosa electrolítica mixta que contiene la sal de persulfato, la sal básica y la solución reguladora, se utiliza un material de grafito como ánodo (electrodo positivo) para la reacción electroquímica. Como electrodo positivo de tal material de grafito, si está formado de un material de grafito, su forma no está particularmente limitada, pero, por ejemplo, se puede utilizar una varilla de grafito conocida o una lámina de grafito. Además, es preferible utilizar un material metálico como cátodo (electrodo negativo) y, por ejemplo, se puede utilizar un alambre metálico conocido, una lámina metálica o una malla metálica, pero el electrodo de reducción de un material metálico tampoco está particularmente limitado en su forma.

Para la reacción electroquímica, al menos una parte del electrodo positivo y del electrodo negativo se sumergen en la solución acuosa electrolítica mixta preparada anteriormente que contiene la sal de persulfato, la sal básica y la solución reguladora, y se aplica un voltaje constante o una corriente constante al electrodo positivo, y se aplica un voltaje constante o una corriente constante al electrodo positivo para inducir la sulfatación en el borde de la capa de carbono de grafito. En este momento, es preferible ajustar el voltaje constante aplicado al electrodo positivo en el intervalo de +1 a +30 voltios (V), y cuando se aplica una corriente constante, es preferible aplicarla en el intervalo de 1 a 50 amperios (A) en términos de estabilidad de la reacción.

La nanohoja de grafeno dispersable en agua sulfatada en la porción final de la capa de carbono mediante la reacción electroquímica flota en una solución acuosa electrolítica mixta o se sedimenta en el fondo del recipiente de reacción, después de la reacción electroquímica. Es preferible recoger las nanohojas de grafeno dispersables en agua preparadas y lavarlas suficientemente con agua destilada para eliminar completamente las sales de persulfato, sales básicas y/o soluciones reguladoras restantes. En lo sucesivo, se puede preparar una composición de grafeno dispersable en agua agregando una cantidad excesiva de agua destilada a las nanohojas de grafeno dispersables en agua lavadas y utilizando ultrasonidos disponibles en el mercado. La composición de grafeno dispersable en agua está en forma de dispersión y, como se ha descrito anteriormente,

presenta excelentes efectos en la dispersabilidad en agua y en la estabilidad de la dispersión en agua, incluso sin incluir sustancialmente un agente dispersante.

La cantidad de preparación, el grado de sulfatación, y el potencial zeta, etc de la nanohoja de grafeno dispersable en agua preparada puede controlarse en un amplio intervalo mediante la concentración de la sal de persulfato en la solución acuosa electrolítica mixta que contiene la sal de persulfato y la sal básica y la solución reguladora, el pH del electrolito mixto, el voltaje constante aplicado o el valor de corriente constante, y el tiempo de reacción electroquímica, pero es preferible mantener el pH de la solución acuosa electrolítica mixta en 7 o más durante la reacción electroquímica.

En lo que sigue, la presente invención se describirá en detalle con referencia a ejemplos y similares con el fin de ayudar a la comprensión de la presente invención. Sin embargo, los ejemplos según la presente invención pueden modificarse de otras formas diversas, y el alcance de la presente invención no debe interpretarse como limitado a los siguientes ejemplos. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan con el fin de explicar más completamente la presente invención a una persona con conocimientos ordinarios en el campo al que pertenece la presente invención.

Ejemplo 1. Fabricación de la nanohoja de grafeno dispersable en agua

En primer lugar, se agregó persulfato de amonio a agua destilada y se agitó para preparar una solución acuosa electrolítica 0.35 M que contenía una sal de persulfato. Además, el hidróxido de litio como sal básica y el acetato de amonio como solución reguladora se agregaron a la solución acuosa electrolítica 0.35 M que contenía la sal de persulfato preparada anteriormente, y después se agitó para ajustar a 11 el pH del electrolito mezclado que contenía la sal de persulfato, la sal básica y la solución reguladora. Tras sumergir el electrodo positivo de lámina de grafito y el electrodo negativo de lámina de platino en la solución acuosa electrolítica mixta preparada, se aplicó una corriente constante de 5A al electrodo positivo para realizar una reacción electroquímica durante 1 hora. La reacción electroquímica se inició a partir de pH 11, que es el pH inicial de la solución acuosa electrolítica mixta y se dio por terminada al cabo de 1 hora, cuando el pH del electrolito mixto descendió hasta aproximadamente pH 7. Para confirmar el espesor, el radio, la estructura y la composición de la nanohoja de grafeno dispersable en agua preparada de este modo, se realizaron análisis de espectroscopia fotoelectrónica (XPS), análisis de microscopia electrónica de transmisión (TEM) y análisis por microscopio de fuerza atómica (AFM), y los resultados se muestran en las figuras 1 a 3.

En lo que sigue, se describirá en detalle haciendo referencia a los dibujos.

La figura 1 es un gráfico que muestra los resultados del análisis por espectroscopia fotoelectrónica (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, AXIS Ultra DLD, Kratos) de la nanohoja de grafeno dispersable en agua, que muestra los resultados de la medición y el análisis de la composición química y los enlaces químicos de las nanohojas de grafeno dispersables en agua mediante espectroscopia fotoelectrónica.

En referencia al espectro de sondeo XPS del amplio intervalo de energía de enlace de a) en la figura 1, es posible confirmar los picos C1s, O1s, S2p de XPS de la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención. En referencia a los picos C1s de XPS de b) en la figura 1 para un análisis más detallado de la composición química y de los enlaces químicos, se puede confirmar que los átomos de carbono (C) de la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención están compuestos únicamente por enlaces carbono-carbono (sp^2 y sp^3) y enlaces carbono-oxígeno (C-OH y C(O)O). Específicamente, a partir de los resultados anteriores, dado que la nanohoja de grafeno dispersable en agua no contiene un enlace carbono-azufre (C-S), puede deducirse que el átomo de carbono no está sulfonado (C-SO_3H, sulfonato) por enlace con azufre, sino que está sulfatado (C-O-SO_3H, sulfato). También, más específicamente, en referencia a los picos de O1s en c) en la figura 1, se observó directamente el enlace sulfato (SO_4^{2-}, 532.2 eV) además del enlace carbono-oxígeno (C-O y C=O). En referencia al pico S2p de d) en la figura 1, se puede confirmar que se observó directamente un enlace sulfato ($SO4^{2-}$, 168.9 eV) en lugar de un enlace sulfonato (SO_3^{2-}). Mediante esto se puede confirmar que en la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención, al menos una parte de la porción final del plano basal está sulfatada.

La figura 2 muestra los resultados de la observación por microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL) de la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención. Mediante los resultados de la observación TEM, se puede confirmar que los bordes de las nanohojas del grafeno dispersable en agua estaban selectivamente sulfatados.

Específicamente, en referencia a los resultados de la observación TEM en la figura 2, la nanohoja de grafeno dispersable en agua puede estar compuesta por una capa monocristalina de carbono, y puede observarse que esta capa monocristalina de carbono tiene un radio de varios micrómetros y es una nanohoja de grafeno compuesta por una pluralidad de capas finas de carbono. De forma más específica, en referencia a a) a f) en la figura 2, puede verse que el plano basal de la nanohoja de grafeno dispersable en agua es una nanohoja de grafeno monocristalina en la que los átomos de carbono estaban dispuestos regularmente en una estructura cristalina hexagonal. a) a f) en la figura 2 muestran los puntos en los que se observaron patrones de difracción

de electrones del área seleccionada (SAED) para la nanohoja de grafeno dispersable en agua. En la estructura del grafeno compuesta por enlaces sp^2 covalentes de átomos de carbono-carbono, si se induce el enlace de sulfato al átomo de carbono unido al plano basal, la disposición de los átomos de carbono en la estructura hexagonal se distorsiona y disloca, y de este modo no se puede observar el patrón de difracción monocristalino mostrado en el resultado del SAED. Por lo tanto, a partir del resultado TEM de la figura 2, se puede confirmar que el plano basal de la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención está compuesto por la nanohoja de grafeno monocristalina compuesta por enlaces covalentes sp^2 entre átomos de carbono - carbono, y el borde está selectivamente sulfatado. Mediante esto, se puede confirmar que en la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención, el enlace covalente carbono-carbono en el grafeno no se disocia y sulfata, sino que sólo el enlace C-H en el borde se sulfata selectivamente.

La figura 3 es un resultado del análisis estadístico tras medir el radio y la distribución del espesor de las nanohojas de grafeno dispersables en agua según la presente invención con un microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM, Park System AFM).

A partir del resultado de la observación por AFM de una pluralidad de nanohojas de grafeno dispersables en agua mostradas en a) en la figura 3, puede verse que las nanohojas de grafeno dispersables en agua según la presente invención tienen un radio promedio de varios micrómetros o más, específicamente, un radio promedio de 0.5 a 5 micrómetros. Además, con base en los resultados de la medición del espesor por AFM de 100 nanohojas de grafeno dispersables en agua mostradas en b) en la figura 3, puede verse que las nanohojas de grafeno dispersables en agua según la presente invención están compuestas mayoritariamente (aproximadamente 99 %) por nanohojas de grafeno que tienen un espesor promedio de 5 nanómetros (nm) o menos.

Ejemplo 2. Evaluación de la sulfatación de la nanohoja de grafeno en función del pH de una solución acuosa electrolítica mixta

El grado de sulfatación de las nanohojas de grafeno dispersables en agua según la presente invención viene determinado principalmente por el pH de la solución acuosa electrolítica mixta que contiene una sal de persulfato, una sal básica y una solución reguladora.

Para confirmarlo, en primer lugar, la concentración del electrolito de persulfato de amonio se fijó en 0.35 M, y el pH inicial de la solución acuosa electrolítica mixta que contenía persulfato de amonio, una sal básica (hidróxido de litio) y una solución reguladora (acetato de amonio) se ajustó a 8, 9, 10, 11, 12 y 13, respectivamente. Se aplicó una corriente constante de 5A al electrodo positivo del material de grafito en la solución acuosa electrolítica mixta, y se llevó a cabo la reacción electroquímica durante 1 hora para preparar nanohojas de grafeno dispersables en agua. En este momento, la cantidad de adición de la solución reguladora (acetato de amonio) se ajustó para que el pH final de la solución acuosa electrolítica mixta igualmente se terminara aproximadamente en un pH 7 después de 1 hora de la reacción electroquímica.

El grado de sulfatación del borde de la nanohoja de grafeno dispersable en agua preparada en condiciones de pH inicial de cada solución acuosa electrolítica mixta se analizó midiendo las concentraciones atómicas (%) de carbono y azufre mediante espectroscopia fotoelectrónica (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, AXIS Ultra DLD, Kratos).

La tabla 1 muestra la concentración atómica (%) de carbono y azufre y la proporción atómica de azufre/carbono (S/C) de la nanohoja de grafeno dispersable en agua preparada cuando el pH inicial se ajusta a 8, 9, 10, 11, 12 y 13 antes del inicio de la reacción electroquímica de cada una de las soluciones acuosas electróliticas mixtas.

Tabla 1:

Pico/pH inicial	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12	pH 13
C 1s	90.17	89.83	89.28	88.38	89.12	87.76
S 2p	0.72	0.90	1.16	1.41	1.60	1.49
Proporción S/C	0.008	0.010	0.013	0.016	0.018	0.017

Ejemplo 3. Evaluación de la carga superficial de nanohojas de grafeno dispersables en agua en función del grado de sulfatación

La nanohoja de grafeno dispersable en agua preparada en el ejemplo 2 se dispersó en agua para preparar una dispersión con una concentración de 0.01 % en peso, y a continuación se midió el potencial zeta utilizando un medidor de potencial zeta (ELSZ-1000, OTSUKA Electronics).

La tabla 2 muestra el potencial zeta de la dispersión que contiene nanohojas de grafeno dispersables en agua preparadas cuando el pH inicial de la solución acuosa electrolítica mixta se ajusta a 8, 9, 10, 11, 12 y 13 con la condición de que el pH final sea aproximadamente 7 después de 1 hora de reacción electroquímica en la solución acuosa electrolítica mixta de persulfato.

Tabla 2:

pH inicial	8	9	10	11	12	13
Carga superficial (mV)	-25.4	-28.73	-30.91	-33.34	-34.68	-34.40

Como puede verse en la tabla 2, se observa que la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención presenta cargas superficiales de diferentes tamaños cuando se dispersa en agua dependiendo del grado de sulfatación inducido en el borde de la capa de carbono. La razón de que la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención presente una fuerte carga superficial negativa (-) en estado de dispersión en agua puede explicarse por la muy grande constante de ionización del grupo funcional sulfato inducido en el borde de la capa de carbono. Por ejemplo, la constante de ionización del ion sulfito es $Ka1 = 1.2 \times 10^{-2}$.

Ejemplo 4. Preparación de una composición de grafeno dispersable en agua y evaluación de la estabilidad de la dispersión en agua

El pH inicial de la solución acuosa electrolítica mixta entre las condiciones de fabricación de las nanohojas de grafeno dispersables en agua se ajustó a 11, y se aplicó una corriente constante de 5A al electrodo de oxidación de grafito en el electrolito mixto para provocar una reacción electroquímica durante 1 hora, y después el pH final del electrolito mixto se ajustó a aproximadamente a 7 para preparar nanohojas de grafeno dispersables en agua. Tras preparar una composición de grafeno dispersable en agua que contenía la nanohoja de grafeno dispersable en agua, preparada en una cantidad de 0.01 % en peso, se midió la estabilidad de la dispersión durante 12 semanas (fuente de luz utilizada: rayo infrarrojo cercano de 880 nm). Los resultados de la observación de la estabilidad de la dispersión en agua de la composición de grafeno dispersable en agua que incluía la nanohoja de grafeno dispersable en agua preparada utilizando el equipo Turbiscan (Turbiscan Lab Expert, Leanontech) se muestran en la figura 4.

Como puede verse en la figura 4, se confirmó que tras 12 semanas de medición con el Turbiscan, la transmitancia óptica (%) de la composición de grafeno aumentó del 17 % al 19 %, y la estabilidad a la dispersión en agua fue muy buena con un valor del índice de estabilidad Turbiscan (TSI) de aproximadamente 0.4.

A partir de los resultados anteriores, se confirmó que en el caso de la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención, los bordes de la capa de carbono están sulfatados y el plano basal está compuesto por una capa de carbono monocristalina, debido a la reacción electroquímica en la solución acuosa electrolítica mixta que contenía una sal de persulfato, una sal básica y una solución reguladora. Además, se confirmó que se puede preparar una composición de grafeno con buena dispersabilidad en agua y estabilidad de dispersión en agua sin utilizar un agente dispersante orgánico o inorgánico, debido al grupo funcional sulfato inducido en el borde de la capa de carbono.

Ejemplo comparativo 1. Evaluación del efecto del pH de la solución acuosa electrolítica mixta durante la reacción electroquímica en solución acuosa electrolítica mixta para la preparación de grafeno dispersable en agua

Para la preparación de la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la presente invención en la que al menos una parte de la porción final del plano basal de la capa de carbono está sulfatada, el pH del electrolito mixto mantenido durante la reacción electroquímica es muy importante.

Para confirmarlo, la concentración del electrolito de persulfato de amonio se fijó en 0.35 M, y se agregó sal básica para ajustar el pH inicial a 11 de la solución acuosa del electrolito mezclado con persulfato. Sin embargo, a diferencia de la solución acuosa electrolítica mixta, se omitió la adición de la solución reguladora agregada para mantener el pH a 7 del electrolito mixto durante la reacción electroquímica.

Para evaluar el efecto del pH de la solución acuosa electrolítica mixta durante la reacción electroquímica en la solución acuosa electrolítica mixta para la preparación de la nanohoja de grafeno dispersable en agua, se aplicó el mismo valor de corriente constante de 5A al electrodo de oxidación de la lámina de grafito, y se realizó la reacción electroquímica durante 1 hora. Se confirmó que el pH de la solución acuosa electrolítica mixta a la que no se agrega la solución reguladora empieza a disminuir rápidamente desde el pH inicial 11 tras el inicio de la reacción electroquímica, y el pH de la solución acuosa electrolítica mixta (que contiene sólo una sal de persulfato y una sal básica) cambia a aproximadamente 2 tras 1 hora de reacción electroquímica. Dado que la nanohoja de grafeno preparada por reacción electroquímica en la solución acuosa del electrolito mixto que no

contiene la solución reguladora no se dispersa en agua, tras un lavado suficiente con solución acuosa, se realizó el mismo procedimiento de ultrasonicación para preparar una dispersión de nanohoja de grafeno con disolvente orgánico utilizando como disolvente orgánico dimetilformamida (DMF). Los resultados del análisis por espectroscopia fotoelectrónica de las nanohojas de grafeno (dispersas en la DMF preparada) se muestran en la figura 5.

La figura 5 es un gráfico que muestra los resultados del análisis por espectroscopia fotoelectrónica (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS, AXIS Ultra DLD, Kratos) de las nanohojas de grafeno preparadas por reacción electroquímica en una solución acuosa electrolítica mixta carente de solución reguladora, que muestra los resultados de la medición y el análisis de la composición química y los enlaces químicos de las nanohojas de grafeno dispersas en el disolvente orgánico mediante espectroscopia fotoelectrónica.

En referencia al espectro de sondeo XPS con el amplio intervalo de energía de enlace en a) en la figura 5, sólo se pueden confirmar los picos C1s y O1s de XPS de la nanomembrana de grafeno preparada por reacción electroquímica en un electrolito mixto compuesto únicamente por la sal de persulfato y la sal básica. Este es el resultado al no observar el pico S2p de XPS, en comparación con el espectro de sondeo XPS de la nanohoja de grafeno dispersable en agua, especificada y mostrada en el ejemplo 1 y en la figura 1, y significa que los enlaces químicos carbono-azufre y oxígeno-azufre están ausentes. En referencia al pico C1s de XPS de la figura 5 b) para analizar de forma más detallada la composición química y los enlaces químicos, se puede confirmar que los átomos de carbono (C) de la nanomembrana de grafeno preparada mediante reacción electroquímica en el electrolito mixto compuesto únicamente por un persulfato y una sal básica están formados únicamente por enlaces carbono-carbono (sp^2 y sp^3) y enlaces carbono-oxígeno (C-OH y C(O)O). Este es el mismo resultado que el pico C1s de XPS de la nanohoja de grafeno dispersable en agua especificada y mostrada en el ejemplo 1 y en la figura 1.

Sin embargo, más específicamente, en referencia al pico O1s de la figura 5 c), a diferencia de las nanohojas de grafeno dispersables en agua especificadas y mostradas en el ejemplo 1 y en la figura 1, sólo se observan los enlaces entre átomos de carbono-oxígeno (C-O y C=O), y se puede observar que el enlace sulfato (SO_4^{2-}, 532.2 eV), que es el enlace entre átomos de oxígeno-azufre, está ausente. Más específicamente, en referencia al pico S2p de d) en la figura 5, a diferencia de las nanohojas de grafeno dispersables en agua especificadas y mostradas en el ejemplo 1 y en la figura 1, puede confirmarse que no se observaron picos S2p de XPs que incluyeran enlaces de sulfonato (SO_3^{2-}) y sulfato (SO_4^{2}-, 168.9 eV). Este es un resultado importante que indica que manteniendo el pH de la solución acuosa electrolítica mixta a 7 o más durante la reacción electroquímica en la solución acuosa electrolítica mixta según la presente invención que consiste en una sal de persulfato, una sal básica y una solución reguladora, al menos una parte de la porción final de la nanohoja de grafeno finalmente fabricada puede sulfatarse selectivamente para preparar una nanohoja de grafeno dispersable en agua.

REIVINDICACIONES

1. Una nanohoja de grafeno dispersable en agua en la que al menos una parte de la porción final de un plano basal de una capa de carbono está sulfatada para comprender un enlace carbono-sulfato de C-O-SO_3H o C-O-SO_3^-.

2. La nanohoja de grafeno dispersable en agua según la reivindicación 1, en la que el plano basal de la capa de carbono está compuesto por una capa de carbono monocristalina.

3. La nanohoja de grafeno dispersable en agua según la reivindicación 1, en la que el potencial zeta de la nanohoja de grafeno dispersable en agua es (ζ) < -25 mV a pH 7.

4. La nanohoja de grafeno dispersable en agua según la reivindicación 1, en la que la proporción atómica de azufre/carbono (S/C) de la nanohoja de grafeno dispersable en agua es 0.005 a 0.05.

5. La nanohoja de grafeno dispersable en agua según la reivindicación 1, en la que el diámetro promedio del plano basal de la capa de carbono es 0.1 a 10 µm.

6. La nanohoja de grafeno dispersable en agua según la reivindicación 1, en la que el espesor promedio del plano basal es 1 a 6 nm.

7. Una composición de grafeno dispersable en agua que comprende la nanohoja de grafeno dispersable en agua de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y agua, en la que la composición de grafeno dispersable en agua contiene 5 % en peso o menos de un agente dispersante con base en el peso total de la composición de grafeno dispersable en agua, y el agente dispersante comprende al menos uno de un agente dispersante orgánico y un agente dispersante inorgánico.

8. La composición de grafeno dispersable en agua según la reivindicación 7, en la que la composición de grafeno dispersable en agua comprende una única capa compuesta por una pluralidad de nanohojas de grafeno dispersables en agua, o su laminado.

9. Un método de fabricación de una nanohoja de grafeno dispersable en agua que comprende las etapas de sumergir al menos una parte de un electrodo positivo de un material de grafito y un electrodo negativo de un material metálico en una solución acuosa electrolítica mixta que contiene una sal de persulfato, que contiene ion persulfato ($S_2O_8^{2-}$); una sal básica; y una solución reguladora, e inducir la sulfatación en la porción final de la nanohoja de grafeno derivada del grafito mediante una reacción electroquímica,

en la que el pH se mantiene en 7 o más durante una reacción electroquímica en la solución acuosa electrolítica mixta,

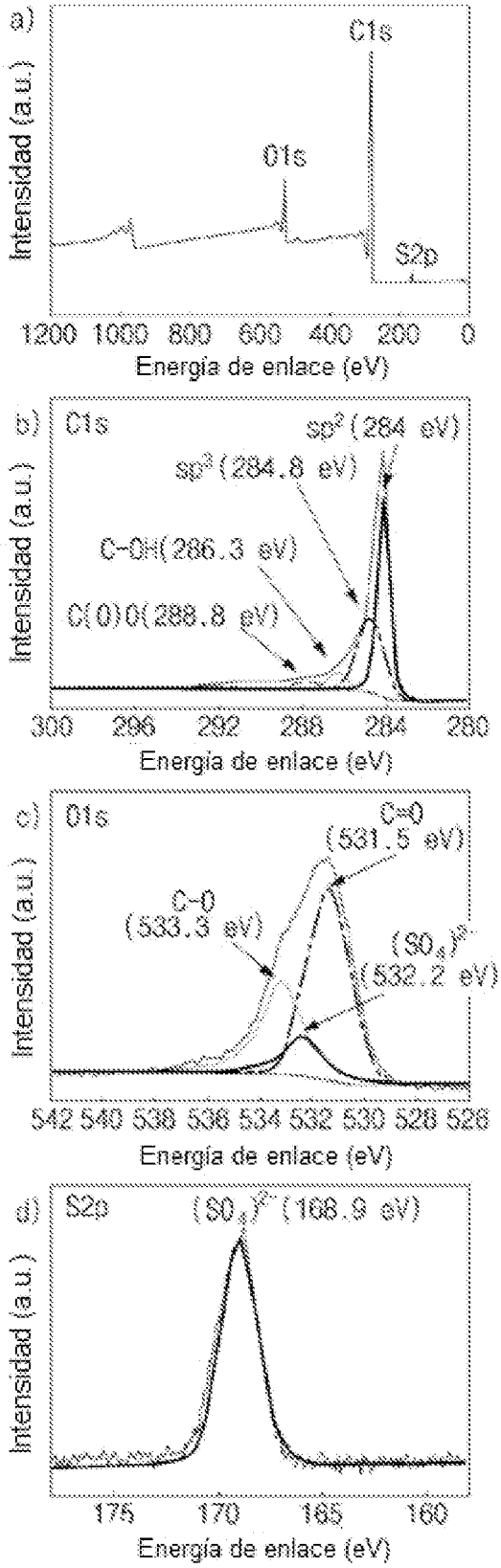
en la que el ion persulfato es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en persulfato de amonio, $(NH_4)_2S_2O_8$, persulfato de potasio, $K_2S_2O_8$, y persulfato de sodio, $Na_2S_2O_8$.

en la que la sal básica es al menos una seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de litio, carbonato de sodio y carbonato de potasio, y en la que la solución reguladora es al menos una seleccionada del grupo que consiste en acetato de amonio, carbonato de amonio, nitrato de amonio, acetato de metilamonio, carbonato de metilamonio, sulfato de metilamonio, nitrato de metilamonio, bicarbonato de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, sulfato de litio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, dihidrogenofosfato de litio, dihidrogenofosfato de sodio y dihidrogenofosfato de potasio.

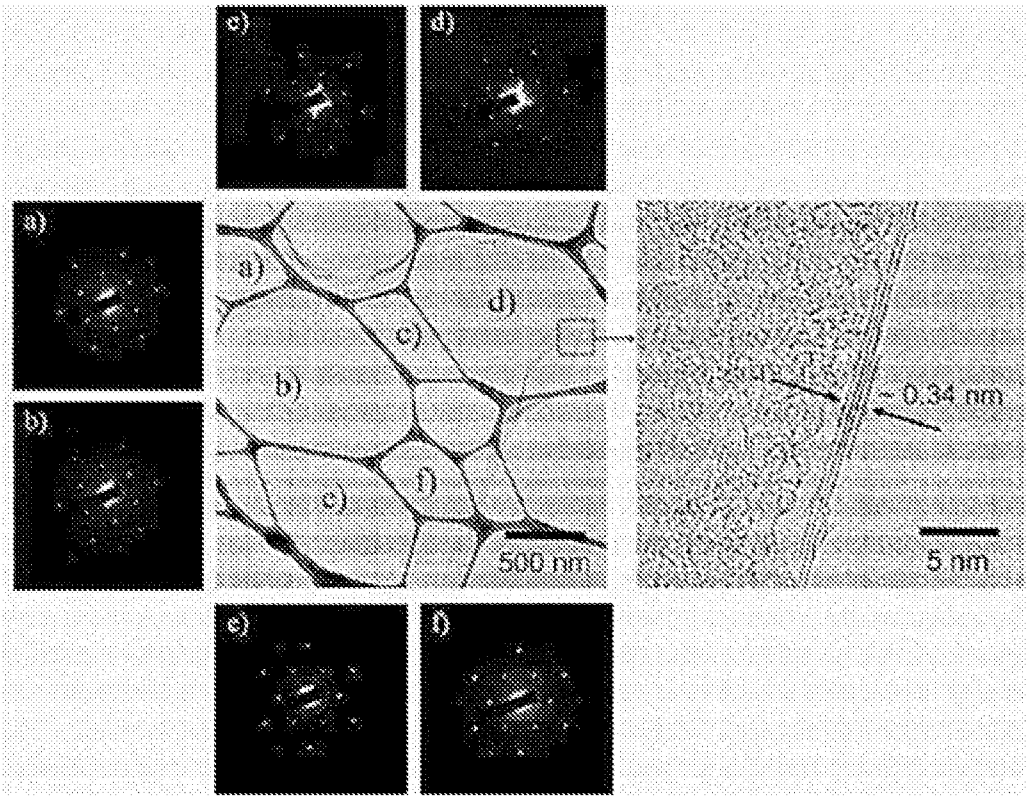
10. El método de fabricación de la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la reivindicación 9, en el que la concentración molar de la sal de persulfato contenida en la solución acuosa electrolítica mixta es 0.01 a 2 M.

11. El método de fabricación de la nanohoja de grafeno dispersable en agua según la reivindicación 9, en el que el pH de la solución acuosa electrolítica mixta está entre 8 a 13.

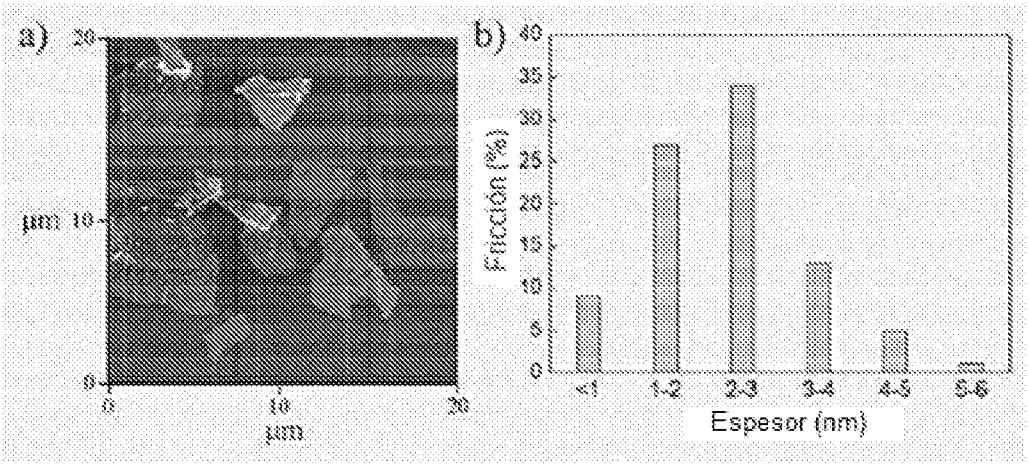
[Figura 1]


a)
C1s
O1s
S2p
Intensidad (a.u.)
1200 1000 800 600 400 200 0
Energía de enlace (eV)
b)
C1s
sp² (284 eV)
sp³ (284.8 eV)
C-OH (286.3 eV)
C(O)O (288.8 eV)
Intensidad (a.u.)
300 296 292 288 284 280
Energía de enlace (eV)
c)
O1s
C=O
(531.5 eV)
C-O
(533.3 eV)
(SOx)²⁻
(532.2 eV)
Intensidad (a.u.)
542 540 538 536 534 532 530 528 526
Energía de enlace (eV)
d)
S2p
(SOx)²⁻ (168.9 eV)
Intensidad (a.u.)
175 170 165 160
Energía de enlace (eV)

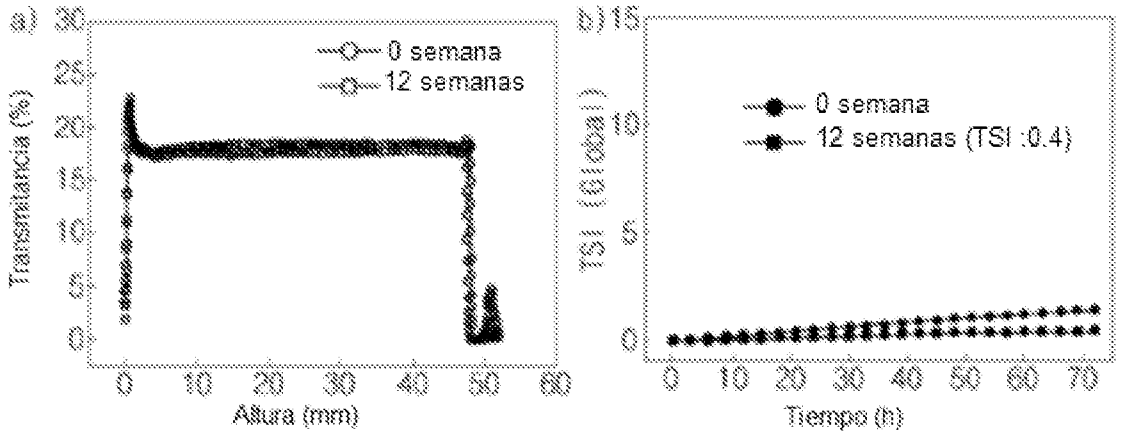
[Figura 2]



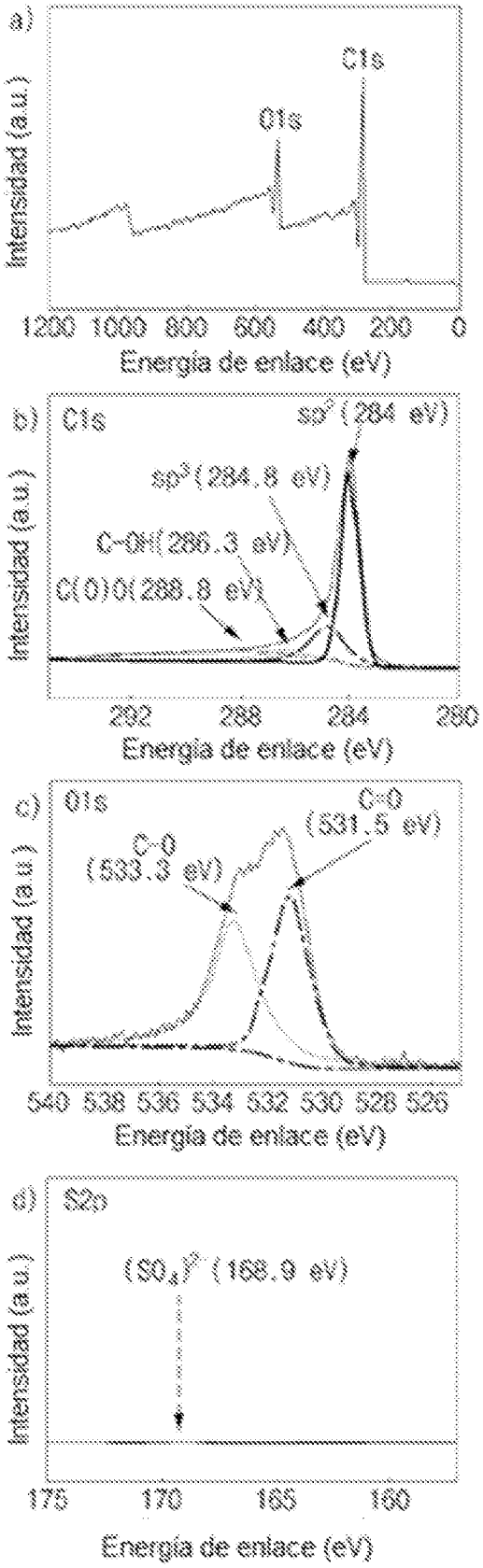
[Figura 3]



[Figura 4]


a)
Transmitancia (%)
0 semana
12 semanas
Altura (mm)
b)
TSI (difusa)
0 semana
12 semanas (TSI :0.4)
Tiempo (h)

[Figura 5]


a)
C1s
O1s
Intensidad (a.u.)
1200 1000 800 600 400 200 0
Energía de enlace (eV)
b)
C1s
sp2 (284 eV)
sp3 (284.8 eV)
C-OH (286.3 eV)
C(O)O (288.8 eV)
Intensidad (a.u.)
292 288 284 280
Energía de enlace (eV)
c)
O1s
C=O
(531.5 eV)
C-O
(533.3 eV)
Intensidad (a.u.)
540 538 536 534 532 530 528 526
Energía de enlace (eV)
d)
S2p
(SO4)2- (168.9 eV)
Intensidad (a.u.)
175 170 165 160
Energía de enlace (eV)