

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 966**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00 (2011.01)
H01M 4/587 (2010.01)
C01B 32/19 (2007.01)
C25B 9/19 (2011.01)
C25B 11/043 (2011.01)
H01M 4/62 (2006.01)
C25B 9/40 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2016** **E 22156746 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024** **EP 4019665**

54 Título: **Grafeno y la producción de grafeno**

30 Prioridad:

12.02.2016 DE 102016202202

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
18.02.2025

73 Titular/es:

AVADAIN, LLC (100.00%)
746 Dent Rd
Eads, TN 38028-7003, US

72 Inventor/es:

HOFFMANN, RENÉ;
NEBEL, CHRISTOPH E. y
ROSCHER, SARAH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 997 966 T3

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

DESCRIPCIÓN

Grafeno y la producción de grafeno

5 Antecedentes

Esta divulgación se refiere a grafeno y la producción de grafeno, incluyendo una composición de grafito hidrogenado.

10 El grafeno ideal es una capa del grosor de un átomo de grafito que es enormemente grande y libre de impurezas. En el mundo real, el grafeno es de tamaño limitado e incluye impurezas. A pesar de estas imperfecciones, las propiedades físicas del grafeno en el mundo real están dominadas por átomos de carbono híbridos en sp^2 que están rodeados por otros tres átomos de carbono dispuestos en un plano a ángulos de 120° entre sí, aproximándose de ese modo a una lámina infinita de carbono puro. Como resultado de esta estructura, el grafeno tiene varias propiedades físicas inusuales, incluyendo relaciones muy altas de coeficiente elástico al peso, alta conductividad térmica y eléctrica, y un diamagnetismo grande y no lineal. A causa de estas propiedades físicas inusuales, el grafeno puede usarse en una diversidad de diferentes aplicaciones, incluyendo tintas conductoras que pueden usarse para preparar recubrimientos conductores, componentes electrónicos impresos o contactos conductores para celdas solares, condensadores, pilas y similares.

20 Aunque el grafeno ideal incluye solamente una sola 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 pueden usarse de forma eficaz en muchas de estas mismas aplicaciones. Por cuestiones de conveniencia, tanto el grafeno de una sola capa atómica como dichas estructuras multiestratificadas con propiedades físicas comparables se denominan "grafeno" en este documento.

25 Hay una diversidad de diferentes tipos de grafeno y otros materiales de laminilla carbónica. Las características básicas de algunos de estos materiales se describen ahora.

30 Depósito químico de vapor: Puede usarse el depósito químico de vapor (CVD) para producir monocapas de grafeno que tengan tamaños grandes de laminilla y bajas densidades de imperfecciones. En algunos casos, el CVD produce grafeno con múltiples capas. En algunos casos, el CVD puede producir grafeno que tiene tamaños macroscópicos de laminilla (por ejemplo, que se acercan a 1 cm de longitud).

35 Pueden encontrarse ejemplos del uso de CVD para producir grafeno en Science 342: 6159, pág. 720-723 (2013), Science 344: 6181, pág. 286-289 (2014) y Scientific Reports 3, Art. n.º: 2465 (2013). De acuerdo con el resumen de este último ejemplo, "el depósito químico de vapor de grafeno en metales de transición se ha considerado una etapa principal hacia la materialización comercial del grafeno. Sin embargo, la fabricación basada en metales de transición implica una etapa de transferencia inevitable que puede ser tan complicada como el propio depósito de grafeno."

40 Grafito natural: El grafito se produce en la naturaleza y puede encontrarse en forma de tipo laminilla cristalina que incluye de varias decenas a miles de capas. Las capas están típicamente en una secuencia ordenada, concretamente, el denominado "apilamiento AB", donde la mitad de los átomos de cada capa descansan de forma precisa por encima o por debajo del centro de un anillo de seis átomos en las capas inmediatamente adyacentes. Como las laminillas de grafito son tan "gruesas", presentan propiedades físicas que difieren de las de grafeno y muchas de estas propiedades físicas son pertinentes para diferentes aplicaciones. Por ejemplo, las laminillas de grafito son muy débiles en cizallamiento (es decir, las capas pueden separarse mecánicamente) y tienen propiedades electrónicas, acústicas y térmicas altamente anisotrópicas. Debido a la interacción electrónica entre las capas contiguas, la conductividad eléctrica y térmica del grafito es menor que la conductividad eléctrica y térmica del grafeno. El área superficial específica es también mucho menor, como se esperaría de un material con una geometría menos plana. Además, en los grosores típicos de laminilla, el grafito no es transparente a la radiación electromagnética a una diversidad de diferentes longitudes de onda. En algunos casos, las laminillas de grafito pueden tener tamaños macroscópicos de laminilla (por ejemplo, 1 cm de longitud).

50 Un ejemplo de una caracterización de sistemas basados en grafito por espectroscopia Raman puede encontrarse en Phys. Chem. Chem. Phys. 9, pág. 1276-1290 (2007).

55 Óxido de grafeno: La oxidación química o electroquímica del grafito en óxido de grafito seguida de exfoliación puede usarse para producir laminillas de óxido de grafeno. Una de las estrategias más comunes se describió por primera vez por Hummers *et al.* en 1958 y se denomina comúnmente "método de Hummer". J. Am. Chem. Soc. 80 (6) pág. 1339-1339 (1958). En algunos casos, el óxido de grafeno posteriormente puede reducirse parcialmente para retirar algo del oxígeno.

60 Sin embargo, el grabado oxidativo del grafito no solamente separa las capas de grafeno entre sí, sino que también ataca la red hexagonal de grafeno. En general, el óxido de grafeno resultante es rico en imperfecciones, como resultado, presenta conductividad eléctrica y térmica reducida, así como un coeficiente elástico reducido. Además, el grabado en el plano de las laminillas de grafeno típicamente da lugar a dimensiones laterales relativamente más

pequeñas, con tamaños de laminilla por debajo de unos pocos micrómetros. En algunos casos, el tamaño promedio de las laminillas de óxido de grafeno en una muestra polidispersa puede aumentarse usando métodos físicos tales como, por ejemplo, centrifugación.

- 5 Pueden encontrarse ejemplos de métodos para producir y/o manipular óxido de grafeno en Carbon 50(2) pág. 470-475 (2012) y Carbon 101 pág. 120-128 (2016).

10 Exfoliación en fase líquida: Las laminillas de material carbónico pueden exfoliarse del grafito en un entorno químico adecuado (por ejemplo, en un disolvente orgánico o en una mezcla de agua y tensioactivo). La exfoliación en general se impulsa por la fuerza mecánica proporcionada por, por ejemplo, ultrasonidos o una mezcladora. Pueden encontrarse ejemplos de métodos para exfoliación en fase líquida en Nature Materials 13 pág. 624-630 (2014) y Nature Nanotechnology 3, pág. 563 - 568 (2008).

15 Aunque los investigadores que trabajan con técnicas de exfoliación en fase líquida a menudo se refieren a las laminillas carbónicas exfoliadas como "grafeno", el grosor de la inmensa mayoría de las laminillas producidas mediante dichas técnicas de exfoliación a menudo parece estar en exceso de 10 capas. Esto puede confirmarse usando, por ejemplo, técnicas de espectroscopio de Raman. Por ejemplo, en Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401, una forma asimétrica de la banda de Raman alrededor de 2700 centímetros recíprocos indica que estas laminillas son más gruesas que 10 capas. De hecho, el grosor predominante de dichas laminillas a menudo parece estar en exceso de 100 capas, lo que puede confirmarse por difracción de rayos X, microscopía de barrido con sonda o microscopía electrónica de barrido. Como resultado de este gran grosor, las propiedades del material a menudo no corresponden a las propiedades esperadas del grafeno. A 10 capas, las propiedades como la conductividad térmica se aproximan a los valores de grafito a granel con apilamiento AB, como se describe en Nat. Mater. 2010, 9, 555-558. Propiedades como el área superficial específica también cambian a escala con la inversa del grosor de la laminilla.

25 Exfoliación de grafito expandido: El grafito puede expandirse usando técnicas térmicas tales como, por ejemplo, radiación de microondas. Las laminillas de material carbónico pueden exfoliarse del grafito expandido en un entorno químico adecuado (por ejemplo, en un disolvente orgánico o en una mezcla de agua y tensioactivo). La exfoliación en general se impulsa por la fuerza mecánica tal como, por ejemplo, ultrasonidos o una fuerza de cizallamiento de una mezcladora. Pueden encontrarse ejemplos de métodos para exfoliación en fase líquida de grafito expandido en J. Mater. Chem. 22 pág. 4806-4810 (2012) y documento WO 2015131933 A1.

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

40 Reducción de grafito: El grafito puede reducirse y el grafeno exfoliarse en entonces muy reductores mediante, por ejemplo, reducción de Birch en litio. Como el grafeno cada vez está más reducido, cada vez más átomos de carbono quedan hidrogenados e hibridados en sp^3 . En teoría, la relación atómica de C/H puede aproximarse a uno, es decir, el material resultante es grafano en lugar de grafeno. Pueden encontrarse ejemplos de métodos para la reducción de grafito en J. Am. Chem. Soc. 134, pág. 18689-18694 (2012) y Angew. Chem. Int. Ed. 52, pág. 754-757 (2013).

45 El litio y otros reductores que pueden usarse para reducir el grafito son muy fuertes, difíciles de manipular y difíciles de desechar.

50 Expansión electroquímica: El grafeno también puede producirse por tratamiento catódico electroquímico. Pueden encontrarse ejemplos de métodos para expansión electroquímica en el documento WO2012120264 A1 y J. Am. Chem. Soc. 133, pág. 8888-8891 (2011). El entorno reductor también puede inducir hidrogenación de las laminillas resultantes, como se describe en Carbon 83, pág. 128-135 (2015) y documento WO2015019093 A1. En general, la expansión electroquímica en condiciones convencionales a menudo no puede producir una cantidad significativa de laminillas de grafeno con un grosor por debajo de 10 capas, lo que puede confirmarse usando espectroscopia de Raman.

55 Para validar las diversas técnicas analíticas descritas en este documento, se han usado diversos materiales como referencias.

60 Un primero de dichos materiales de referencia es óxido de grafeno reducido obtenido de Graphenea S.A. (Avenida Tolosa 76, 20018 - San Sebastián España). De acuerdo con la ficha del producto de Graphenea S.A. (disponible en https://cdn.shopify.com/s/files/1/0191/2296/files/Graphenea_rG_Datasheet_2014-03-25.pdf?2923), esta muestra es un 77-87 % atómico carbono, un 0-1 % atómico hidrógeno, un 0-1 % atómico nitrógeno, un 0 % atómico azufre y un 13-22 % atómico oxígeno. Se cree que el óxido de grafeno reducido en esta muestra se produjo mediante una reducción modificada de Hummer y química posterior. Por cuestiones de conveniencia, este material se denomina "GRAPHENEA RGO" en este documento.

Un segundo de dichos materiales de referencia se obtuvo de Thomas Swan & Co. Ltd. (Rotary Way, Consett, County Durham, DH8 7ND, Reino Unido) con la marca comercial "ELICARB GRAPHENE". La ficha 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 ficha, el grafeno en esta muestra se produjo por exfoliación en disolvente y el tamaño de partícula está en el intervalo de 0,5 a 2,0 micrómetros. Por cuestiones de conveniencia, este material se denomina "ELICARB GRAPHENE" en este documento.

Un tercero de dichos materiales de referencia es grafito expandido (EG), producido por expansión térmica de compuestos convencionales de intercalación de grafito que se producen típicamente por oxidación química. Un grafito expandido de ejemplo es "L2136", un material no comercial disponible de Schunk Hoffmann Carbon Technologies AG (Au 62, 4823 Bad Goisern am Hallstättersee, Austria). La empresa no divulga detalles acerca de la fabricación actualmente. Por cuestiones de conveniencia, este material se denomina "L2136" en este documento.

El documento US 2009/0155561 describe una lámina de grafeno monocristalina que incluye una molécula aromática policíclica en donde una pluralidad de átomos de carbono están unidos covalentemente entre sí, comprendiendo la lámina de grafeno monocristalina entre aproximadamente 1 capa y aproximadamente 300 capas; y en donde una relación de pico de una intensidad de banda D de Raman a una intensidad de banda G de Raman es igual a o menor de 0,2.

El documento WO 2015/019093 describe un método para la producción en una celda electroquímica de uno o más de grafeno, teniendo las estructuras monopla de grafito un grosor de menos de 100 nm, y grafano, en donde la celda comprende: (a) un electrodo negativo que es gráfico; (b) un electrodo positivo que puede ser gráfico u otro material; y (c) un electrolito seleccionado de (i) un líquido iónico; (ii) un disolvente eutéctico profundo; y (iii) un conductor iónico sólido, opcionalmente que comprende además (iv) una o más especies iónicas, en donde la cantidad de (i), (ii) o (iii) y (iv) es mayor de un 50 % en peso en función del peso total del electrolito; y en donde el electrolito incluye una mezcla de diferentes cationes; y en donde el método comprende la etapa de pasar una corriente a través de la celda para intercalar los iones en el electrodo negativo gráfico para exfoliar el electrodo negativo gráfico.

El documento US 2014/0080295 describe un método de introducción de un hueco de banda en grafito de una sola capa en un sustrato de SiO₂, que comprende las etapas de preparar laminillas de grafeno y películas de grafeno desarrolladas por CVD en un sustrato de SiO₂/Si y realizar hidrogenación del grafeno.

Sumario

En este documento se describe el grafeno y la producción de grafeno, incluyendo un aparato y un método para la expansión de grafito en grafeno. La materia en cuestión para la que se busca protección se define en las reivindicaciones.

Una composición puede incluir grafito hidrogenado que comprende una pluralidad de laminillas. Las laminillas pueden tener al menos una laminilla de cada 10 que tiene un tamaño en exceso de 10 micrómetros cuadrados, un grosor promedio de 10 capas atómicas o menos, y una densidad de imperfecciones característica de espectros μ -Raman del grafito hidrogenado recogidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor de 1,8 centímetros recíprocos y una potencia de excitación por debajo de 2 mW en el centro de un objetivo 100X que tiene una relación de área D/G promedio que está entre 0,2 y 4, en donde la mayoría de las imperfecciones son hidrogenación reversible de sitios de carbono hibridados en sp³ lejos de los bordes de las laminillas. La composición es un material compuesto y al menos un 5 %, por ejemplo, al menos un 10 %, de los sitios de carbono hibridados en sp³ de la composición están uno o más de:

- a) funcionalizados con un grupo químico que no es hidrógeno, o
- b) reticulados con sitios de carbono hibridados en sp³ de otras laminillas.

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

La composición puede incluir uno o más de los siguientes rasgos característicos. Más de un 60 %, por ejemplo, más de un 80 %, o más de un 85 % de los espectros μ -Raman del grafito puede tener el valor del coeficiente de determinación mayor de 0,99. Más de un 40 %, por ejemplo, más de un 50 %, o más de un 65 % de los espectros μ -Raman del grafito puede tener el valor del coeficiente de determinación mayor de 0,995. Al menos una laminilla de cada seis puede tener un tamaño en exceso de 10 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos una laminilla de

cada cuatro. Al menos una laminilla de cada diez puede tener un tamaño en exceso de 25 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos dos laminillas de cada diez. El grosor promedio puede ser siete capas atómicas o menos, por ejemplo, cinco capas atómicas o menos. La densidad de imperfecciones puede ser característica de al menos un 50 % de los espectros μ -Raman recogidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor de 1,8 centímetros recíprocos y una potencia de excitación por debajo de 2 mW en el centro de un objetivo 100X que tiene una relación de área D/G por encima de 0,5, por ejemplo, al menos un 80 % o al menos un 95 % de los espectros recogidos tienen una relación de área D/G por encima de 0,5. La densidad de imperfecciones puede ser característica de al menos un 50 % de los espectros recogidos que tienen una relación de área D/G por encima de 0,8, por ejemplo, al menos un 60 % o al menos un 90 % de los espectros recogidos tienen una relación de área D/G por encima de 0,8. La densidad de imperfecciones puede ser característica de la relación de área D/G promedio que está entre 0,4 y 2, por ejemplo, entre 0,8 y 1,5. Al menos un 60 %, por ejemplo, al menos un 75 % de las imperfecciones pueden ser hidrogenación reversible de sitios de carbono hibridados en sp^3 lejos de los bordes de las laminillas.

Los detalles de una o más implementaciones se exponen en los dibujos adjuntos y la descripción a continuación. Otros rasgos característicos, objetos y ventajas serán evidentes a partir de la descripción y los dibujos, y las reivindicaciones.

Descripción de los dibujos

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

La figura 1a es una representación esquemática del grafito hidrogenado y el grafeno producidos por el aparato de la figura 1 y el impacto de diversas etapas de procesamiento posteriores sobre ese material.

Las figuras 2a, 2b son microfotografías electrónicas de barrido de grafito después de la expansión electroquímica.

La figura 2c son microfotografías electrónicas de barrido de ELICARB GRAPHENE.

La figura 2d son microfotografías electrónicas de barrido de GRAPHENEA RGO.

La figura 3 es un espectro Raman de partículas de grafito que se habían expandido y tratado térmicamente.

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

La figura 4b es una imagen de microscopia μ -Raman resuelta espacialmente de una muestra de GRAPHENEA RGO.

La figura 4c es una imagen de microscopia μ -Raman resuelta espacialmente de una muestra de ELICARB GRAPHENE.

La figura 4d es una imagen de microscopia μ -Raman resuelta espacialmente de una muestra de grafito expandido L2136.

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

La figura 6a muestra los datos espectroscópicos de pico 2D y un pico ajustado al error de mínimos cuadrados para grafito adecuado para su uso como material de partida en el aparato de la figura 1.

La figura 6b muestra los datos espectroscópicos de pico 2D y un pico ajustado al error de mínimos cuadrados para ELICARB GRAPHENE.

La figura 6c muestra los datos espectroscópicos de pico 2D y un pico ajustado al error de mínimos cuadrados para una primera muestra de capas de grafito separadas y deshidrogenadas.

La figura 6d muestra los datos espectroscópicos de pico 2D y un pico ajustado al error de mínimos cuadrados para una segunda muestra de capas de grafito separadas y deshidrogenadas.

Símbolos de referencia similares en los diversos dibujos indican elementos similares.

Descripción detallada

La figura 1 muestra un aparato 1 que puede usarse para producir grafeno usando los métodos descritos en este documento. El aparato 1 incluye básicamente un recipiente 10 que está delimitado por una pared de recipiente 101. El recipiente 10 puede tener una base redonda y una forma generalmente esférica.

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 recipiente 10. El cátodo 3 incluye un cuerpo de base 31 que contiene,

por ejemplo, un metal, una aleación o silicio poroso. Una capa de diamante está depositada en el cuerpo de base 31 y puede producirse, por ejemplo, por depósito químico de vapor. La capa de diamante del cátodo 3 puede tener un grosor de 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, puede usarse boro como dopante.

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

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

Un separador opcional 5 también está dispuesto en el recipiente 10. El separador 5 puede incluir o puede estar formado de, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE), diamante, Al_2O_3 u otro material. El separador 5 puede incluir o puede estar formado de un material dieléctrico. El separador 5 puede estar provisto de orificios o poroso que, por ejemplo, tienen un diámetro de menos de 10 μm , menos de 5 μm , menos de 1 micrómetros o menos de 0,5 μm . Esto permite el paso de electrólito (por ejemplo, agua líquida) y iones a través del separador 5, mientras se 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 estar depositado directamente en el ánodo 4 o fijado en el ánodo 4, por ejemplo, mediante unión adhesiva. Por consiguiente, la cámara de ánodo 40 puede omitirse en algunas implementaciones.

En funcionamiento, al menos un electrólito está dispuesto en el recipiente 10 entre el ánodo 4 y el cátodo 3. En algunas implementaciones, el electrólito puede ser un electrólito acuoso, y puede contener opcionalmente sustancias para aumentar la conductividad eléctrica tales como, por ejemplo, ácidos diluidos o sales. En otras implementaciones, el electrólito puede incluir o puede estar formado por al menos un disolvente orgánico. En otras implementaciones más, el electrólito puede incluir carbonato de propileno y/o dimetilformamida y/o sales orgánicas, cuyos iones inhiben la formación de una red cristalina estable a través de deslocalización de cargas y efectos estéricos, de modo que son líquidos a temperaturas por debajo de 100 $^{\circ}\text{C}$.

Además, el grafito en forma de partículas 2 está dispuesto en la cámara de cátodo 30 durante el funcionamiento del aparato 1. Las partículas de grafito 2 están dispersadas en el electrólito.

Con esta disposición, se aplica un voltaje eléctrico 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 electrólito.

Con dicho alto voltaje eléctrico presente, el agua y/o un disolvente orgánico presente en el electrólito puede disociarse con alta eficacia. Esto produce hidrógeno en el cátodo 3 y oxígeno en el ánodo 4. El grafito dispuesto en la cámara de cátodo 30 capta este hidrógeno mediante intercalación de átomos individuales o moléculas entre los planos de la red, de la red de grafito y/o quimioadsorción de átomos individuales o moléculas sobre la superficie. En otras palabras, el grafito queda hidrogenado. El separador 5 de este modo evita que el grafito entre en contacto con el ánodo 4, por ejemplo, al penetrar en la cámara de ánodo 40. Por tanto, el grafito dispuesto en el recipiente 10 se mantiene lejos del oxígeno resultante en el ánodo 4 y el oxígeno no se intercala en el grafito.

Mediante rotación del separador 5 en el recipiente 10, puede producirse un flujo de cizallamiento en la cámara de cátodo 30 que da lugar a mezcla del electrólito y el grafito dispersado. Esta mezcla puede proporcionar un tratamiento uniforme de las partículas de grafito.

Además, el aparato 1 puede incluir un aparato de alimentación opcional 11 a través del que puede introducirse electrólito y grafito como una dispersión en la cámara de cátodo 30. Además, el aparato 1 puede incluir un aparato de descarga opcional 12 a través del que puede descargarse grafito hidrogenado 7. El transporte en masa desde un aparato de alimentación 11 que es generalmente concéntrico con la base del recipiente 10 a un aparato de descarga 12 que está dispuesto en un reborde periférico del recipiente 10 puede impulsarse por la rotación del separador 5. De esta manera, el aparato 1 puede hacerse funcionar continuamente al alimentar continuamente partículas de grafito 2 a través del aparato de alimentación 11 y descargar grafito hidrogenado 7 a través del aparato de descarga 12.

La figura 1a es una representación esquemática del grafito hidrogenado producido por el aparato 1 y el impacto de diversas etapas de procesamiento posteriores sobre ese material.

En particular, el número de referencia 105 indica la suspensión de grafito hidrogenado descargada del aparato 1. Como se analiza anteriormente, la suspensión 105 incluye capas de grafito hidrogenado 106 con hidrógeno intercalado y/o quimioadsorbido. Al menos algo del hidrógeno quimioadsorbido está unido a sitios de carbono hibridados en sp³ 107 lejos de los bordes de las capas 106. En la representación esquemática de la figura 1a, las capas de grafito hidrogenado 106 se ilustran esquemáticamente como líneas curvas o rectas relativamente más largas y los sitios de carbono hibridados en sp³ 107 se ilustran esquemáticamente como líneas cortas que se ramifican de las líneas más largas que representan las capas 106.

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

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 introducido es suficiente para provocar al menos deslaminación parcial de las capas adyacentes, dando lugar a "expansión electroquímica" del grafito sin separación física completa de todas las capas entre sí. En la representación esquemática de la figura 1a, la expansión electroquímica se ilustra esquemáticamente mostrando grupos de capas 106 en proximidad física entre sí. En algunos casos, las capas más cercanas 106 incluyen hidrogenación intersticial en los sitios 107 y/o disolventes orgánicos o sales 108. En otros casos, las capas más cercanas 106 no incluyen hidrogenación intersticial en los sitios 107 y/o disolventes orgánicos o sales 108.

A pesar de la ausencia de idoneidad del tamaño limitado de las capas 106, la separación incompleta de las capas 106, y la presencia de impurezas tales como sitios de carbono hibridados en sp³ 107, las capas de grafito hidrogenado 106 pueden presentar propiedades similares a grafeno. En particular, el área superficial específica y la fuerza mecánica de las capas de grafito hidrogenado 106 pueden ser muy altas. Los rasgos característicos de capas con apilamiento AB en dispersión de rayos X o dispersión de Raman se reducen fuertemente o están ausentes.

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

La suspensión de grafito hidrogenado después del lavado/aclarado se indica por el número de referencia 110 en la figura 1a. Después del lavado/aclarado, el número de sitios de carbono hibridados en sp³ 107 en las capas de grafito hidrogenado 106 en general permanecerá inalterado eficazmente. Por tanto, en la representación esquemática, las capas 106 siguen incluyendo sitios de hidrogenación 107 en la suspensión 110.

Además, aunque puede haber alguna deslaminación aumentada de las capas adyacentes 106, por ejemplo, debido a las fuerzas de cizallamiento durante el lavado o aclarado, el efecto principal del lavado o aclarado es retirar los disolventes orgánicos o sales 108. Por tanto, en la representación esquemática, al menos algunas capas 106 se muestran en cercana proximidad entre sí.

En algunas implementaciones, en lugar de retirar los disolventes orgánicos o sales 108 lavando/aclarando, los disolventes orgánicos o sales 108 pueden retirarse evaporando selectivamente los disolventes orgánicos o sales 108 de la suspensión 105 en un proceso de destilación. En algunas implementaciones, dicho proceso de destilación puede combinarse con un proceso de tratamiento térmico que produce la suspensión 115, como se describe a continuación.

En algunas implementaciones, tanto un lavado/aclarado como un proceso de destilación pueden usarse para retirar los disolventes orgánicos o sales 108.

Independientemente de la manera en que se llegue a la suspensión 110, las capas de grafito hidrogenado 106 siguen presentando propiedades similares a grafeno, incluyendo alta área superficial específica y fuerza mecánica y la ausencia de rasgos característicos de capas con apilamiento AB.

La suspensión 105 o suspensión 110 puede tratarse usando un proceso de tratamiento térmico para producir un material de grafito hidrogenado seco 115. El proceso de tratamiento térmico se realiza en general en aire o atmósfera inerte por debajo de 300 °C. El proceso de tratamiento térmico en general incluye un calentamiento rápido e impulsa el líquido de suspensión en la fase gaseosa. Como también puede encontrarse algo de líquido entre las capas adyacentes de grafito hidrogenado 106, la evaporación de este líquido en general impulsa las capas adyacentes de grafito hidrogenado 106 a separarse y "expande" el grafito. El material 115 incluye capas de grafito hidrogenado 106 que incluyen sitios de carbono hibridados en sp³ 107. Después del tratamiento térmico, el número de sitios de carbono hibridados en sp³ 107 en las capas de grafito hidrogenado 106 en general permanecerá inalterado eficazmente. Por tanto, en la representación esquemática, las capas 106 siguen incluyendo sitios de hidrogenación 107 en el material de grafito hidrogenado 115.

Además, aunque puede haber algo de deslaminación aumentada fortuita de las capas adyacentes 106, el efecto principal del tratamiento térmico es la retirada del electrolito orgánico 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, por tanto,

en general es significativamente menor que la densidad macroscópica de las capas de grafito hidrogenado 106 en la suspensión 105 o la suspensión 110.

Después del tratamiento térmico, las capas de grafito hidrogenado 106 en material carbónico seco 115 siguen presentando propiedades similares a grafeno, incluyendo alta área superficial específica y fuerza mecánica y la ausencia de rasgos característicos de capas con apilamiento AB.

En algunas implementaciones, el material de grafito hidrogenado seco 115 se somete a un tratamiento térmico deshidrogenante que produce un material de grafito deshidrogenado seco no separado 120. El tratamiento térmico deshidrogenante en general se produce a temperaturas en exceso de 300 °C y separa el hidrógeno de las capas de grafito hidrogenado 106 para producir capas de grafito deshidrogenadas 116. Las capas de grafito deshidrogenadas 116 en general son de 1 a 10 capas atómicas o planos de red de grosor y tienen un bajo contenido de hidrógeno. En algunas implementaciones, la deshidrogenación puede producirse a presión parcial de oxígeno disminuida, por ejemplo, en gas nitrógeno o argón a 2 - 20 mbar.

En la representación esquemática, las capas de grafito deshidrogenadas 116 no se separan entre sí y no incluyen ningún sitio de hidrogenación 107. Sin embargo, en el mundo real, las capas de grafito deshidrogenadas 116 en general no estarán completamente libres de hidrógeno. En su lugar, las capas de grafito deshidrogenadas 116 típicamente incluirían alguna cantidad de sitios de hidrogenación residuales 107 u otros restos de carbono sp³ que son característicos del proceso de fabricación.

No obstante, después del tratamiento térmico deshidrogenante, el material de grafito deshidrogenado 120 no solamente sigue presentando las propiedades similares a grafeno que se analizaron previamente (es decir, alta área superficial específica y fuerza mecánica y la ausencia de rasgos característicos de capas con apilamiento AB), sino también propiedades similares a grafeno adicionales características de hibridación en sp² de casi todo el carbono en capas de grafito deshidrogenadas 116. Por ejemplo, las imperfecciones químicas visibles por dispersión de Raman se reducen fuertemente. Además, la transparencia óptica disminuye. Esta disminución está asociada con una disminución en el hueco de banda. Además, la conductividad electrónica de capas de grafito deshidrogenadas 116 es mayor que la conductividad electrónica de las capas 106.

En algunas implementaciones, el material de grafito hidrogenado seco no separado 115 se somete a un tratamiento de separación que produce una suspensión de grafito separado e hidrogenado 125. Por ejemplo, en algunas implementaciones, el material de grafito hidrogenado seco 115 puede dispersarse en líquidos adecuados, por ejemplo, con la ayuda de ultrasonidos o fuerza de cizallamiento, para separar completamente las laminillas entre sí. En algunas implementaciones, puede usarse agua con diversos tensioactivos, mesitileno, dimetilsulfóxido, benceno o mezclas de los mismos.

La suspensión de grafito hidrogenado 125 incluye capas de grafito separadas e hidrogenadas 106 que incluyen sitios de carbono hibridados en sp³ 107. Después de la separación, el número de sitios de carbono hibridados en sp³ 107 en capas de grafito hidrogenado 106 en general permanecerá inalterado eficazmente. Por tanto, en la representación esquemática, las capas 106 siguen incluyendo sitios de hidrogenación 107 en el material de grafito hidrogenado 115.

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 en general no se separarán de todas las demás capas 106. No obstante, después del tratamiento de separación, las capas 106 en la suspensión de grafito hidrogenado 125 presentan propiedades similares a grafeno, incluyendo alta área superficial específica y fuerza mecánica y la ausencia de rasgos característicos de capas con apilamiento AB. Además, las capas individuales 106 pueden identificarse microscópicamente. Estas capas 106 a menudo están arrugadas y plegadas, lo que indica que son solamente de unas pocas capas atómicas de grosor.

En función de estas propiedades, se cree que la suspensión de grafito hidrogenado 125 sería una adición útil al polímero y otros materiales compuestos. En particular, la suspensión de grafito hidrogenado 125 proporciona laminillas grandes, delgadas mientras retiene algo de carbono hibridado en sp³. Dichos sitios de carbono hibridados en sp³ pueden ser útiles, por ejemplo, como sitios de reacción para formar enlaces químicos u otras interacciones con otros constituyentes del material compuesto.

En algunas implementaciones, las capas de grafito separadas e hidrogenadas 106 de la suspensión de grafito hidrogenado 125 se someten a un tratamiento térmico deshidrogenante que produce una muestra de grafito separado y deshidrogenado 130. Por ejemplo, el líquido en la suspensión de grafito 125 puede evaporarse (por ejemplo, por goteo) para proporcionar capas de grafito hidrogenado secas 106. Las capas de grafito hidrogenado secas 106 pueden someterse al tratamiento térmico deshidrogenante. Como otro ejemplo, la suspensión de grafito 125 puede encerrarse en una cámara resistente a la presión y toda la suspensión 125 puede someterse al tratamiento térmico deshidrogenante. El grafito separado y deshidrogenado 116 en la muestra de grafito 130, por tanto, puede estar seco o en suspensión líquida.

El tratamiento térmico deshidrogenante puede incluir someter la muestra a temperaturas en exceso de 300 °C y bajas

presiones parciales de oxígeno, por ejemplo, en gas nitrógeno o argón a 2 - 20 mbar.

En la representación esquemática, las capas grafito separadas y deshidrogenadas 116 de la muestra 130 no incluyen ningún sitio de hidrogenación 107. Sin embargo, en el mundo real, las capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 en general no estarán completamente libres de hidrógeno. En su lugar, las capas de grafito deshidrogenadas 116 típicamente incluirían alguna cantidad de sitios de hidrogenación residuales 107 u otros restos de carbono sp³ que son característicos del proceso de fabricación. Además, en la representación esquemática, cada grafito deshidrogenado individual 116 de la muestra 130 está separado de las otras capas 116. Sin embargo, en el mundo real, al menos algunas capas de grafito deshidrogenadas 116 en general no se separarán de todas las demás capas 116. Por ejemplo, en algunas implementaciones, un 1 % o más de las capas 116 pueden tener un grosor de más de 10 capas atómicas, por ejemplo, más de un 5 % o incluso más de un 10 % de las laminillas pueden tener un grosor de más de 10 capas atómicas. Como otro ejemplo, en algunas implementaciones, un 1 % o más de las capas 116 pueden tener un grosor de más de 50 o incluso 100 capas atómicas, por ejemplo, más de un 5 % o incluso más de un 10 % de las laminillas pueden tener un grosor de más de 50 o 100 capas atómicas.

No obstante, las capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 de la muestra 130 presentan propiedades similares a grafeno, incluyendo una alta área superficial específica, fuerza mecánica y la ausencia de rasgos característicos de capas con apilamiento AB, así como propiedades similares a grafeno características de hibridación en sp² de casi todo el carbono en capas de grafito deshidrogenadas 116. Por ejemplo, las imperfecciones químicas visibles por dispersión de Raman se reducen fuertemente, la transparencia óptica disminuye y la conductividad electrónica de las capas de grafito 116 es alta. Además, las capas individuales de grafito deshidrogenadas 116 pueden identificarse microscópicamente. Estas capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 a menudo están arrugadas y plegadas, lo que indica que son solamente de unas pocas capas atómicas de grosor.

Como resultado final, las capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 pueden mencionarse como grafeno, en que muchas de las partículas individuales tienen un grosor de solamente 1 a 10 capas atómicas y se producen dimensiones laterales que son inherentes del material de grafito de partida (a menudo muy en exceso de 100 micrómetros). En contraste con otras técnicas, el grafeno incluye un bajo número de capas (es decir, tiene un pequeño grosor) y presenta propiedades similares a grafeno en lugar de propiedades de grafito a granel. De hecho, el método puede producir laminillas 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, por tanto, permiten producir grafeno de alta calidad en grandes cantidades. El área superficial promedio puede determinarse por microscopia electrónica de transmisión o microscopia electrónica de barrido de una muestra con una pluralidad de laminillas de grafeno, en donde el tamaño de las laminillas individuales de grafeno se determina por análisis de imágenes y análisis estadístico.

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

Además, como se analiza anteriormente, las capas de grafito 116 de una muestra 130 de capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 que están sostenidas por una superficie pueden aparecer al microscopio electrónico de barrido u otra modalidad de imágenes con arrugas que surgen debido al plegamiento o doblado de las capas 116. Dicho arrugamiento no solamente muestra el bajo número de capas y el pequeño grosor de las capas 116, el arrugamiento también indica que puede ser posible la fabricación de estructuras tridimensionales en que las capas de grafito 116 no están confinadas a un solo plano.

Las figuras 2a, 2b, 2c, 2d son microfotografías electrónicas de barrido de diferentes muestras a los aumentos indicados por las barras de escala respectivas.

La figura 2a son microfotografías 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. Puede observarse una separación aproximadamente vertical del grafeno en capas delgadas a lo largo del eje c en la figura y no hay evidencia de separación en el plano y fracturación de los planos. Por tanto, se cree que la expansión electroquímica y térmica actúa específicamente provocando la separación en el eje c y la estructura cristalina hexagonal y el tamaño de dominio del grafito de origen se conserva en las laminillas de grafeno de producto. Estas capas individuales son similares a los planos de red del cristal de grafito, es decir, la estructura lateral del grafito que se usa como material de partida permanece.

Las figuras 2b, 2c, 2d son microfotografías electrónicas de barrido de muestras que se recubrieron por inmersión a partir de dispersiones en obleas de silicio conductor, dopadas con boro, pulidas <100>. En particular, la figura 2b muestra capas de grafeno que se exfoliaron de grafito expandido similar a lo mostrado en la figura 2a y dispersado en un disolvente y después recubierto por inmersión en el sustrato de silicio. La gran extensión lateral de grafeno es

claramente visible y, en este ejemplo particular, es más de 100 μm .

En contraste, la figura 2c muestra grafeno obtenido de una dispersión de ELICARB GRAPHENE comercial. Como se muestra, el grafeno presenta un tamaño promedio de aproximadamente 1 μm y no se observaron laminillas con un diámetro más grande de 2 micrómetros.

La figura 2d muestra GRAPHENEA RGO comercial, recubierto por inmersión a partir de una dispersión en un sustrato de silicio. Como se muestra, las laminillas distinguibles individualmente del óxido de grafeno reducido presentan un diámetro por debajo de 3 micrómetros.

La figura 3 es un espectro Raman de partículas de grafito que se habían expandido y tratado térmicamente como se describe anteriormente con referencia a la figura 1 y como se ilustra en la figura 1a. La simetría y la baja anchura completa en el semimáximo de la banda 2D indica una expansión del grafito en laminillas de grafeno con un grosor de menos de 10 capas atómicas. La baja intensidad relativa de la banda D confirma la desorción de hidrógeno y un bajo número de imperfecciones estructurales en la red de laminillas de grafeno.

Las figuras 4a, 4b, 4c, 4d son imágenes de microscopía μ -Raman resueltas espacialmente de diferentes muestras en un sustrato. En particular, la figura 4a es una imagen de una muestra de grafeno producida por la expansión electroquímica de grafito en grafeno usando una estrategia coherente con el método descrito anteriormente. La figura 4b es una imagen de una muestra de GRAPHENEA RGO. La figura 4c es una imagen de una muestra de ELICARB GRAPHENE. La figura 4d es una imagen de una muestra de grafito expandido L2136.

La manipulación de las muestras en las figuras 4a, 4b, 4c, 4d antes de las imágenes se mantuvo casi idéntica lo más posible para que una comparación directa de las imágenes pudiera ser significativa. En particular, las cuatro diferentes muestras se dispersaron en mesitileno y después se sometieron a goteo en diferentes ubicaciones en una sola oblea conductora de Si pulido, dopada con boro <100>. Antes del goteo, las dispersiones se colocaron en un baño de ultrasonidos suave a ~40 W/l para mejorar la homogeneidad. El mesitileno se evaporó de los goteos a 300 °C en una placa caliente. Como el punto de ebullición del mesitileno es aproximadamente 165 °C, se cree que esto ha retirado eficazmente el mesitileno de las muestras. Para distribuir las laminillas, se añadió agua desionizada a la superficie de la oblea caliente y se puso una segunda oblea sobre la parte superior hasta que toda el agua se hubo evaporado. El material excesivo se retiró por tratamiento con ultrasonidos suave en agua desionizada durante 3 minutos a ~40 W/l. Todas las imágenes se tomaron de las ubicaciones respectivas en la oblea individual.

Para tomar imágenes de los cuatro diferentes materiales en la muestra, un sistema de espectroscopia μ -Raman Renishaw In Via se equipó con un objetivo 100X y se estableció a una longitud de onda de excitación de 532 nanómetros. El desplazamiento de Raman con una resolución de al menos 1,8 centímetros recíprocos entre 1265 y 2810 micrómetros recíprocos se cartografió con 1 $\pm$ 0,1 micrómetros de resolución espacial sobre dimensiones que varían entre 20000 y 40000 micrómetros cuadrados.

Se determinó una medida inicial sustraída de las imágenes ajustando los espectros con un polinomio de 6.^º orden. Los desplazamientos de Raman entre 1270 y 1720 centímetros recíprocos y entre 2580 y 2790 centímetros recíprocos se excluyeron del ajuste a la medida inicial. La intensidad del pico G se representa en las imágenes. Para determinar la intensidad del pico G, los espectros se ajustaron a una forma de pseudopico de Voigt en las posiciones entre 1500 y 1700 centímetros recíprocos con la condición de que la anchura completa máxima en el semimáximo de 110 centímetros recíprocos y la intensidad mínima de 0 recuentos estuvieran presentes. Las imágenes se analizaron usando el programa informático 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 en grafeno (figura 4a), se produjeron sistemáticamente laminillas que tienen un área más grande de 15 micrómetros cuadrados. De hecho, de las laminillas que se resolvieron usando esta estrategia, al menos un 10 % tenía un área más grande de 15 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos un 15 % o al menos un 20 % tenía un área más grande de 15 micrómetros cuadrados. En algunos casos, al menos un 3 % tenía un área más grande de 100 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos un 5 % o al menos un 8 % tenía un área más grande de 100 micrómetros cuadrados.

De las laminillas que tenían un área más grande de 15 micrómetros cuadrados, el área promedio de las laminillas grandes fue entre 100 y 1000 micrómetros cuadrados, por ejemplo, entre 150 y 700 micrómetros cuadrados. El tamaño de las laminillas parece ser en gran medida inherente de las dimensiones del grafito usado como material de partida e introducido en el aparato 1 (figura 1).

En contraste, la imagen de GRAPHENEA RGO (figura 4b) no parece incluir inequívocamente laminillas que tiene un área más grande de 15 micrómetros cuadrados. En un histograma de una imagen que abarca 32 500 micrómetros cuadrados, se incluyó una sola laminilla que tiene un área más grande de 15 micrómetros cuadrados. Esta sola laminilla, sin embargo, también puede ser un artefacto resultante de la dispersión incompleta del óxido de grafeno en el sustrato. Independientemente de si esta sola laminilla es real o un artefacto, el área promedio de las laminillas más grandes está muy por debajo de 20 micrómetros cuadrados.

La imagen del ELICARB GRAPHENE (figura 4c) no muestra ninguna laminilla que tenga un área más grande de 15 micrómetros cuadrados. Esto es completamente coherente con la reivindicación del fabricante de un tamaño de partícula en el intervalo de 0,5 a 2,0 micrómetros.

La imagen del grafito expandido L2136 (figura 4d) muestra laminillas que tienen un área más grande de 15 micrómetros cuadrados. Sin embargo, la inspección por microscopía indica que estas laminillas son bastante gruesas en comparación con muestras de grafeno. Puede usarse espectroscopia Raman de la banda 2D para medir el grosor de las laminillas, es decir, el número promedio de capas de grafeno con apilamiento AB continuamente. Detalles con respecto al procedimiento para evaluar los espectros Raman de los materiales de la figura 4a-d para medir el grosor de las laminillas se dan a continuación.

En la dispersión de Raman, una medida indirecta del número de capas atómicas es la simetría del pico de la banda 2D. Por ejemplo, en Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401, se describe que una forma asimétrica de la banda de Raman de aproximadamente 2700 centímetros recíprocos indica que las laminillas son más gruesas de 10 capas atómicas y que el grafeno exfoliado mecánicamente presenta formas de pico asimétricas incluso para laminillas de dos o más capas atómicas. Aunque se cree que aún tiene que desarrollarse una determinación estadística directa del número promedio de capas atómicas, se cree que la banda 2D es la técnica más adecuada para comparaciones relativas del número promedio de capas atómicas en diferentes muestras.

La "simetría" del pico puede cuantificarse mediante una diversidad de estrategias diferentes. Por ejemplo, se cree que el coeficiente de determinación para un ajuste a pseudopico de Voigt de un solo pico es una estrategia relativamente robusta. Para este propósito, se ha desarrollado un procedimiento normalizado para preparar, ajustar y evaluar los espectros Raman del grafeno y está disponible en <https://github.com/graphenestandards/raman>. Para las evaluaciones siguientes se ha usado la versión v1.0 y el permalink para la secuencia de órdenes usada es <https://github.com/graphenestandards/raman/blob/5cb74ed87545082bd587e4319c061ea2c50e3a6f/DtoG-2Dsymetry.ipynb>. El uso de esta secuencia de órdenes permite evaluar los datos de Raman registrados de una manera transparente y uniforme y permite comparaciones entre valores obtenidos en diferentes laboratorios.

La espectroscopia Raman de grafito y grafeno también permite la identificación cualitativa de imperfecciones estructurales y químicas en el cristal bidimensional de átomos de carbono. Dichas imperfecciones pueden observarse en el denominado pico D de "imperfección" en las posiciones entre 1280 y 1450 centímetros recíprocos y el pico G de "grafito" en las posiciones entre 1560 y 1610 centímetros recíprocos. El pico G se produce por vibraciones en el plano de átomos de carbono unidos en sp^2 . El pico D se produce por vibraciones fuera del plano. El acontecimiento de dispersión de Raman subyacente requiere una imperfección para la conservación de momento y es atribuible a imperfecciones estructurales y químicas. Este pico D está ausente de los espectros Raman de grafito o grafeno sin imperfecciones como resultado de la conservación del momento.

Los investigadores han intentado determinar cuantitativamente la densidad de imperfecciones a partir de la relación del área del pico D con respecto al área del pico G, por ejemplo, en Nano Lett. 11, pág. 3190-3196 (2011) y Spectrosc. Eur. 27, pág. 9-12 (2015). Se cree que la relación es no lineal y existe un máximo para densidades de imperfecciones intermedias. Se cree que una relación de intensidad de pico D/G por debajo de 0,5, junto con una sola banda 2D nítida indica una baja densidad de imperfecciones, por ejemplo, por debajo de 1×10^{11} imperfecciones por centímetro cuadrado. Esta evaluación, sin embargo, no tiene en cuenta efectos como la sobrecarga (por ejemplo, de arrugas).

Aunque la asignación de una densidad de imperfecciones en una escala absoluta es difícil (particularmente para laminillas 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 indicación de las propiedades del material que dependen de la relación de imperfecciones, incluyendo la conductividad eléctrica y térmica. Por ejemplo, se ha desarrollado un procedimiento normalizado para preparar, ajustar y evaluar los espectros Raman del grafeno y está disponible en <https://github.com/graphenestandards/raman>. Para las evaluaciones a continuación se ha usado la versión v1.0. El permalink para la secuencia de órdenes usada es <https://github.com/graphenestandards/raman/blob/5cb74ed87545082bd587e4319c061ea2c50e3a6f/DtoG-2Dsymetry.ipynb>. El uso de la secuencia de órdenes permite evaluar los datos de Raman de una manera transparente y uniforme y permite comparaciones de valores obtenidos en diferentes laboratorios.

En más detalle, los espectros Raman se registran usando 532 nm de excitación de láser entre 1260 y 2810 centímetros recíprocos y una resolución espectral mejor de 1,8 centímetros recíprocos. La potencia de excitación se establece a valores que eviten el calentamiento local excesivo, por ejemplo, por debajo de 2 mW en el centro de un objetivo 100X. El intervalo espectral para la evaluación de la banda D y G se corta entre 1266 y 1750 centímetros recíprocos. Se ajustó un polinomio de segundo orden a los datos, omitiendo el intervalo de la banda D entre 1280 y 1450 centímetros recíprocos y la banda G entre 1480 y 1700 centímetros recíprocos. El resultado se restó de los datos. Espectros con una relación de señal a ruido (determinada como la varianza al cuadrado de los datos dividida por la varianza al cuadrado de los residuales del ajuste a la medida inicial) por debajo de 5000 se descartaron, ya que se cree que no permiten una evaluación fiable del pico.

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

significativos.

Un primer pseudopico de Voigt para la banda D se ajusta mediante una minimización de mínimos cuadrados a los datos corregidos basales, con el centro restringido entre 1335 y 1360 centímetros recíprocos, la anchura completa en el semimáximo restringida a 10 hasta 160 centímetros recíprocos, la fracción gaussiana a lorentziana restringida a 0,01 hasta 1 y la amplitud restringida a valores positivos. Un segundo pseudopico de Voigt para la banda G se ajusta mediante una minimización de mínimos cuadrados a los datos corregidos basales, con el centro restringido entre 1560 y 1610 centímetros recíprocos, la anchura completa en el semimáximo restringida a 10 hasta 240 centímetros recíprocos, la fracción gaussiana a lorentziana restringida a 0,01 hasta 1 y la amplitud a valores positivos. El área del primer pseudopico de Voigt resultante se divide por el área del segundo pseudopico de Voigt y el resultado es la relación de área D/G respectiva.

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

Las mediciones de Raman resueltas espacialmente mostradas en la figura 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: Relaciones de área D/G de los materiales de

	Capas de grafito hidrogenadas 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 %
D/G promedio	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 laminillas individuales, correspondiente a capas de grafito hidrogenadas 106 sometidas a goteo a partir de la suspensión 125 en la figura 1a y secadas a 300 °C, presenta una relación de área D/G relativamente alta, con menos de un 12 % que muestra una relación de área D/G por debajo de 0,8 y un valor promedio de 1,1 ± 0,2. La relación de área D/G promedio de las capas de grafito hidrogenadas 106 a partir de la suspensión 125, por tanto, puede ser menor que la relación de área D/G promedio de GRAPHENE RGO, que produjo una relación de área D/G promedio de 1,3 ± 0,1. Ambas relaciones de área D/G promedio son significativamente mayores que el valor para grafito expandido L2136, que produjo una relación de área D/G promedio de 0,07 ± 0,07.

Se cree que estos resultados indican que las capas de grafito hidrogenadas 106 sometidas a goteo a partir de la suspensión 125 y secadas a 300 °C y GRAPHENE RGO tienen una mayor densidad de imperfecciones estructurales o químicas que la densidad de imperfecciones de grafito L2136 y la densidad de imperfecciones de capas de grafito deshidrogenadas 116. Por ejemplo, se cree que la densidad de imperfecciones de las laminillas 106 en la suspensión 125 y GRAPHENE RGO es mayor de 1×10^{11} imperfecciones por centímetro cuadrado o, por ejemplo, mayor de 1×10^{14} imperfecciones por centímetro cuadrado (Spectrosc. Eur. 2015, 27, 9-12).

Las capas de grafito hidrogenadas 106 de la suspensión 125 pueden convertirse en capas de grafito deshidrogenadas 116 por goteo de las capas de grafito hidrogenadas 106 en una oblea y tratamiento térmico de la misma oblea a 800 °C durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno a 2 mbar. Después del tratamiento térmico, puede medirse una relación de área D/G de 0,17 ± 0,06 en una sola ubicación. Esto indica que más de un 50 % de las imperfecciones en las capas de grafito hidrogenadas 106 antes de la deshidrogenación térmica eran imperfecciones químicas asociadas con la quimioadsorción de hidrógeno. Se sabe que la quimioadsorción de hidrógeno es reversible (Science 2009, 323, 610-613). En contraste, el óxido de grafeno en general no presenta relaciones de área D/G por debajo de 0,5 incluso después de 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 aún produjo una relación de área D/G mayor de uno.

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

Además, aunque la densidad de imperfecciones es bastante baja, algo de las capas de grafito deshidrogenadas 116 conserva características que pueden ser indicativas de imperfecciones residuales. Por ejemplo, en algunas implementaciones, la anchura completa en el semimáximo del pico G en espectros μ -Raman recogidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor de 1,8 centímetros recíprocos es más grande de 20 centímetros recíprocos, por

ejemplo, más grande de 25 centímetros recíprocos o más grande de 30 centímetros recíprocos. Como otro ejemplo, en algunas implementaciones, los espectros μ -Raman del grafito deshidrogenado recogidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor de 1,8 centímetros recíprocos muestran un pico ancho en el intervalo entre 1000 y 1800 centímetros recíprocos con una anchura completa en el semimáximo de más de 200 centímetros recíprocos, por ejemplo, más de 400 centímetros recíprocos.

En resumen, puede obtenerse una reducción significativa de factor dos o más de la relación de área D/G de Raman por tratamientos térmicos de capas de grafito hidrogenadas tales como capas de grafito hidrogenadas 106 a temperaturas en exceso de 300 °C. Se cree que las reducciones en la relación de área D/G de Raman son atribuibles a la deshidrogenación. La reducción en la relación de área D/G de Raman 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 D/G de Raman es indicativa de la producción de un grafeno con una baja densidad de imperfecciones. Por ejemplo, en algunas implementaciones, más de un 50 % de los espectros estadísticos presentan una relación de área D/G por debajo de 0,8, por ejemplo, más de un 90 % presentan una relación de área D/G por debajo de 0,8. En algunas implementaciones, un 50 % o más (por ejemplo, más de un 90 %) presenta una relación de área D/G por debajo de 0,5. En algunas implementaciones, un 20 % o más (por ejemplo, más de un 50 %) presenta una relación de área D/G por debajo de 0,2. La relación de área D/G promedio de al menos 100 espectros estadísticos evaluados por el procedimiento descrito anteriormente es más pequeña de 0,8, por ejemplo, más pequeña de 0,5 o más pequeña de 0,2.

Junto con el sondeo de la densidad de imperfecciones, la dispersión de Raman del grafeno también proporciona una medida indirecta del número de capas atómicas usando la simetría del pico de la banda 2D. Por ejemplo, en Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401, se describe que una forma asimétrica de la banda de Raman de aproximadamente 2700 centímetros recíprocos indica que las laminillas son más gruesas de 10 capas atómicas y que el grafeno exfoliado mecánicamente presenta formas de pico asimétricas incluso para laminillas de dos o más capas atómicas. Aunque se cree que aún tiene que desarrollarse una determinación estadística directa del número promedio de capas atómicas, se cree que la banda 2D es la técnica más adecuada para comparaciones relativas del número promedio de capas atómicas en diferentes muestras.

La "simetría" del pico puede cuantificarse mediante una diversidad de estrategias diferentes. Por ejemplo, se cree que el coeficiente de determinación para un ajuste a pseudopico de Voigt de un solo pico es una estrategia relativamente robusta. Para este propósito, se ha desarrollado un procedimiento normalizado para preparar, ajustar y evaluar los espectros Raman del grafeno y está disponible en <https://github.com/graphenestandards/raman>. Para las evaluaciones siguientes se ha usado la versión v1.0 y el permalink para la secuencia de órdenes usada es <https://github.com/graphenestandards/raman/blob/5cb74ed87545082bd587e4319c061ea2c50e3a6f/DtoG-2Dsymetry.ipynb>. El uso de esta secuencia de órdenes permite evaluar los datos de Raman registrados de una manera transparente y uniforme y permite comparaciones entre valores obtenidos en diferentes laboratorios.

En más detalle, los espectros Raman se registran usando 532 nm de excitación de láser entre 1260 y 2810 centímetros recíprocos y una resolución espectral mejor de 1,8 centímetros recíprocos. El intervalo espectral para la evaluación de la banda 2D se corta entre 2555 y 2810 centímetros recíprocos. Se resta una medida inicial lineal ajustando una línea recta a los datos, mientras se omite el intervalo de la banda 2D entre 2600 y 2790 centímetros recíprocos. El resultado se resta de los datos. Espectros con una relación de señal a ruido (determinada como la varianza al cuadrado de los datos dividida por la varianza al cuadrado de los residuales del ajuste a la medida inicial) por debajo de 5000 se descartan, ya que se cree que no permiten una evaluación fiable del pico. Se cree que es necesario que más de 100 espectros permanezcan para obtener resultados suficientemente significativos. Un pseudopico de Voigt se ajusta mediante una minimización de mínimos cuadrados a los datos corregidos basales, con el centro restringido entre 2650 y 2750 centímetros recíprocos, la anchura completa en el semimáximo restringida a 10 hasta 240 centímetros recíprocos, la fracción gaussiana a lorentziana restringida a 0,01 hasta 1 y la amplitud a valores positivos. Para limitar el impacto del ruido del detector, los residuales de ajuste y los datos de intensidad de Raman se suavizan calculando el promedio continuo de los datos entre 2600 y 2790 centímetros recíprocos con una ventana de cinco puntos de datos después del ajuste. A partir de los valores obtenidos, se calcula el coeficiente de determinación como la varianza de los residuales suavizados dividida por la varianza de los datos de intensidad de Raman suavizados y restando el resultado de uno.

Este procedimiento produce el coeficiente de determinación del ajuste a un solo pico 2D ($2D R^2$), que se cree que es una medida de la simetría de la banda Raman 2D de grafito y grafeno. Se cree que valores cercanos a uno indican una alta simetría de la banda 2D y se cree que valores menores 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 laminillas. A este respecto, materiales ricos en imperfecciones a menudo presentan simetría de pico 2D para capas muy delgadas e incluso monocapas. Por otro lado, a veces se criba una asimetría por lo demás clara de capas más gruesas por la anchura muy grande del pico 2D, lo que es típico de materiales con una relación de área D/G alta. Por estas razones, la evaluación de la simetría de la banda 2D del grosor de las laminillas se aplica solamente a 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 bajo relativo de capas con apilamiento AB, por ejemplo, menos

de 10 capas, por ejemplo, menos de cinco capas o incluso una sola capa. Un número creciente de capas corresponde a valores decrecientes del coeficiente de determinación del ajuste a un solo pico 2D ($2D R^2$).

- 5 Después de la deshidrogenación, la relación de área D/G está por debajo de 0,5 y una evaluación de la simetría del pico 2D pasa a ser posible. Se midió un espectro Raman de la misma ubicación mostrada en la figura 4a (es decir, después del tratamiento térmico a 800 °C durante 30 minutos a 2 mbar en N_2) y se obtuvo el coeficiente de determinación usando el procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se dan en la tabla 2.

Tabla 2: Coeficiente de determinación para un ajuste a un solo pseudopico de Voigt del pico 2D

	Capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116	Grafito expandido L2136	Capas de grafito deshidrogenadas no separadas 116 en película de >100 μm de grosor	ELICARB GRAPHENE en película de >100 μm de grosor	Grafito expandido L2136 en película de >100 μm de grosor	Grafito antes de expansión electroquímica en película de >100 μm de grosor
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 %

- 10 Para las capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116, más de un 80 % de los espectros presentaban un R^2 mejor de 0,99, mientras que laminillas de grafito expandido L2136 no presentaron espectros con un R^2 mejor de 0,99.

- 15 Para garantizar que las muestras de laminillas individuales fueran representativas de la composición original de los materiales, se usó un procedimiento adicional. Se preparó una suspensión viscosa de las laminillas en mesitileno. Esta suspensión se extendió en un soporte de vidrio para formar una película negra de muchas partículas apiladas con un área de al menos $1 \times 1 \text{ mm}^2$. El área era lo suficientemente lisa para permitir espectroscopia μ -Raman. Los espectros Raman se registraron usando 532 nm de excitación de láser entre 1260 y 2810 centímetros recíprocos y una resolución espectral mejor de 1,8 centímetros recíprocos. La potencia de excitación se estableció para evitar el calentamiento local excesivo, por ejemplo, por debajo de 5 mW usando un objetivo 100X. Se registraron ciento veintidós espectros en un área de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ con un espaciado de 0,1 mm. El valor R^2 resultado se describe anteriormente y se da en la tabla 2. Para las capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 (800 °C, 2 mbar, 30 minutos), más de un 50 % de los espectros presentaba un R^2 más grande de 0,99, por ejemplo, más de un 60 %, más de un 80 % o más de un 85 % presentaba un R^2 más grande de 0,99. De hecho, para las capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116 (800 °C, 2 mbar, 30 minutos), más de un 40 % de los espectros presentaba un R^2 más grande de 0,995, por ejemplo, más de un 50 % o más de un 65 % presentaba un R^2 más grande de 0,995.

- 25 En el material de grafito de origen (por ejemplo, el grafito introducido en el aparato 1), más de un 90 % de los espectros tenía un R^2 más pequeño de 0,98 y ningún espectro tenía un R^2 más grande de 0,99. Más de un 40 % de los espectros recogidos de grafeno ELICARB mostró un R^2 mejor de 0,99, pero ningún espectro tenía un R^2 mejor de 0,995. Más de un 10 % de los espectros de capas de grafito deshidrogenadas tanto no separadas como separadas 116 tenía un R^2 mejor de 0,995, por ejemplo, más de un 40 % o, por ejemplo, más de un 60 %.

- 30 Aunque la relación entre la simetría del pico 2D y el grosor promedio de capas con apilamiento AB en las laminillas es, actualmente, solo cualitativa, muchos investigadores creen que la asimetría en el pico 2D surge debido a más de una capa atómica de grafito con apilamiento AB, por ejemplo, más de 10 capas atómicas de grafito con apilamiento AB. El apilamiento turbostrático, es decir, el apilamiento de laminillas en una orientación aleatoria, no parece dar lugar a asimetría del pico, sino más bien a ensanchamiento del pico 2D. Por tanto, puede no ser posible distinguir entre laminillas de una sola capa atómica y laminillas con más de una, por ejemplo, más de 10 capas atómicas si el apilamiento de esas capas es turbostrático.

- 35 Muchos investigadores también creen que más de 10 capas con apilamiento AB provocan una clara asimetría de la banda 2D en espectroscopia Raman. La figura 6 muestra espectros de pico 2D de ejemplo de diversas muestras. En particular, la figura 6a muestra los datos espectroscópicos 605 y un pico ajustado al error de mínimos cuadrados 610 para grafito adecuado para su uso como material de partida en el aparato 1. La figura 6b muestra los datos espectroscópicos 615 y un pico ajustado al error de mínimos cuadrados 620 para ELICARB GRAPHENE. La figura 6c muestra los datos espectroscópicos 625 y un pico ajustado al error de mínimos cuadrados 630 para una primera muestra de capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116. La figura 6d muestra los datos espectroscópicos 635 y un pico ajustado al error de mínimos cuadrados 640 para una segunda muestra de capas de grafito separadas y deshidrogenadas 116.

Estas imágenes ilustran que umbrales de R^2 de 0,98, 0,99 y 0,995 pueden distinguir entre picos con diferentes simetrías. En función de estos resultados, estimamos que un 50 % o más del grafeno producido por expansión electroquímica seguida de tratamiento térmico tiene menos de 10 capas atómicas en apilamiento AB, por ejemplo,

más de un 60 % o más de un 70 % tiene menos de diez capas atómicas en apilamiento AB. Además, también estimamos que más de un 10 % del grafeno producido por expansión electroquímica seguida de tratamiento térmico es grafeno de una sola capa, por ejemplo, más de un 20 % o más o un 50 %.

- 5 En contraste, estimamos que más de un 90 % del material de grafito original para su introducción en el aparato 1 tiene 10 o más capas en apilamiento AB. También estimamos que más de un 90 % del grafito expandido convencionalmente tiene más de 10 capas con apilamiento AB, por ejemplo, más de un 95 % o más de un 99 %.

- 10 Los materiales de grafito hidrogenados y deshidrogenados descritos en este documento pueden usarse en dispositivos semiconductores (por ejemplo, en transistores). Los materiales de grafito también pueden usarse en pantallas de visualización tal como una pantalla táctil, celdas solares y en dispositivos nanotecnológicos. Los materiales de grafito también pueden usarse como un componente de electrodo en supercondensadores y pilas, tales como, por ejemplo, pilas de litio, de compuesto de litio y no de litio. Los materiales de grafito también pueden usarse como capas conductoras, por ejemplo, como capas transparentes conductoras. Los materiales de grafito también pueden usarse en tintas y pinturas, incluyendo tintas y pinturas funcionales. Los materiales de grafito también pueden usarse en materiales compuestos, por ejemplo, con polímeros o metales, incluyendo aplicaciones como materiales de contacto térmico o protección electromagnética.

- 20 Se han descrito varias implementaciones. No obstante, se entenderá que pueden hacerse diversas modificaciones. Por ejemplo, puede usarse una diversidad de diferentes disolventes y dispersantes. Las muestras de grafeno polidispersas y no homogéneas pueden tratarse para reducir la polidispersidad y/o mejorar la homogeneidad. Por ejemplo, la distribución de los tamaños puede ajustarse por filtración o centrifugación. La cantidad de hidrogenación puede ajustarse mediante las condiciones de la reacción electroquímica, por ejemplo, ajustando el voltaje usado y el contenido de agua. La distribución del número de capas puede cambiarse por sedimentación, centrifugación u otras técnicas.

- 25 Como otro ejemplo, las capas de grafito hidrogenadas pueden deshidrogenarse por fototratamiento. Por ejemplo, puede usarse luz visible, UV y microondas, todo para impulsar la deshidrogenación de las capas de grafito hidrogenadas, disminuyendo, por tanto, la relación de área D/G, que se cree que correspondes a una disminución en la densidad de imperfecciones. La figura 5 es un gráfico de un par de espectros Raman superpuestos de capas de grafito hidrogenadas 106 de una sola ubicación después de goteo desde una suspensión 125 y secado a 300 °C. En particular, el espectro 505 se recogió antes de y el espectro 510 se recogió después de la radiación con láser a aproximadamente 25 mW en el centro de un objetivo 100X durante unos pocos segundos en condiciones atmosféricas. Como se muestra, la relación de área D/G disminuye en más de un factor de cinco. Esto indica una conversión de las capas de grafito hidrogenadas 106 en capas de grafito deshidrogenadas 116.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 grafito hidrogenado (105, 110, 115, 125) que comprende una pluralidad de laminillas que tienen al menos una laminilla de cada 10 que tiene un tamaño en exceso de 10 micrómetros cuadrados, un grosor promedio de 10 capas atómicas o menos, y una densidad de imperfecciones característica de espectros μ -Raman del grafito hidrogenado recogidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor de 1,8 centímetros recíprocos y una potencia de excitación por debajo de 2 mW
- 10 en el centro de un objetivo 100X que tiene una relación de área D/G promedio entre 0,2 y 4, en donde la mayoría de las imperfecciones son hidrogenación reversible de sitios de carbono hibridados en sp^3 (107) lejos de los bordes de las laminillas, en donde la composición es un material compuesto y al menos un 5 %, por ejemplo, al menos un 10 %, de los sitios de carbono hibridados en sp^3 de la composición están uno o más de:
 - 15 a) funcionalizados con un grupo químico que no es hidrógeno, o
 - b) reticulados con sitios de carbono hibridados en sp^3 de otras laminillas.
- 20 2. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un valor del coeficiente de determinación de ajuste a un solo pico 2D de espectros μ -Raman del grafito después de tratamiento térmico en atmósfera inerte a 2 mbar y 800 °C, recogidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor de 1,8 centímetros recíprocos, de más de 0,99 para más de un 50 % de los espectros.
- 25 3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde más de un 60 %, por ejemplo, más de un 80 %, o más de un 85 % de los espectros μ -Raman del grafito tienen el valor del coeficiente de determinación mayor de 0,99.
4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde más de un 40 %, por ejemplo, más de un 50 %, o más de un 65 % de los espectros μ -Raman del grafito tienen el valor del coeficiente de determinación mayor de 0,995.
- 30 5. La composición de la reivindicación 1 a 4, en donde al menos una laminilla de cada seis tiene un tamaño en exceso de 10 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos una laminilla de cada cuatro.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde al menos una laminilla de cada diez tiene un tamaño en exceso de 25 micrómetros cuadrados, por ejemplo, al menos dos laminillas de cada diez.
- 35 7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el grosor promedio es de siete capas atómicas o menos, por ejemplo, cinco capas atómicas o menos.
- 40 8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la densidad de imperfecciones es característica de al menos un 50 % de los espectros μ -Raman recogidos a 532 nm de excitación con una resolución mejor de 1,8 centímetros recíprocos y una potencia de excitación por debajo de 2 mW en el centro de un objetivo 100X que tiene una relación de área D/G por encima de 0,5, por ejemplo, al menos un 80 % o al menos un 95 % de los espectros recogidos tienen una relación de área D/G por encima de 0,5.
- 45 9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la densidad de imperfecciones es característica de al menos un 50 % de los espectros recogidos que tienen una relación de área D/G por encima de 0,8, por ejemplo, al menos un 60 % o al menos un 90 % de los espectros recogidos tienen una relación de área D/G por encima de 0,8.
- 50 10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la densidad de imperfecciones es característica de la relación de área D/G promedio que está entre 0,4 y 2, por ejemplo, entre 0,8 y 1,5.
- 55 11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde al menos un 60 %, por ejemplo, al menos un 75 % de las imperfecciones son hidrogenación reversible de sitios de carbono hibridados en sp^3 lejos de los bordes de las laminillas.

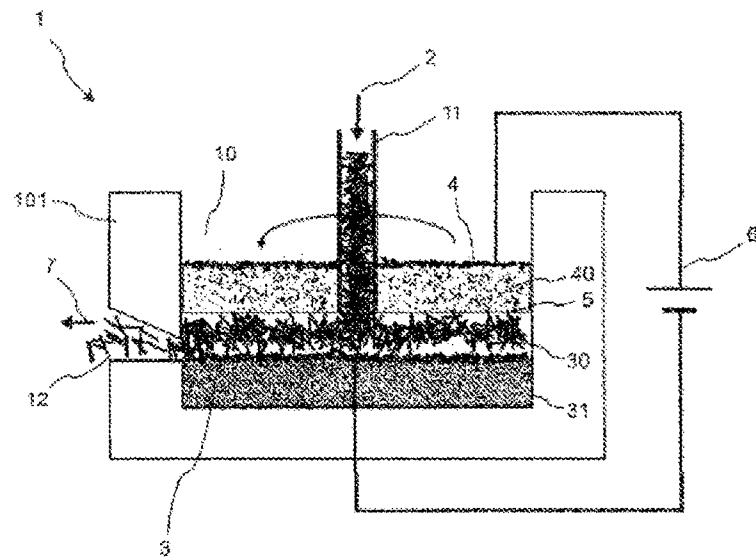


FIG. 1

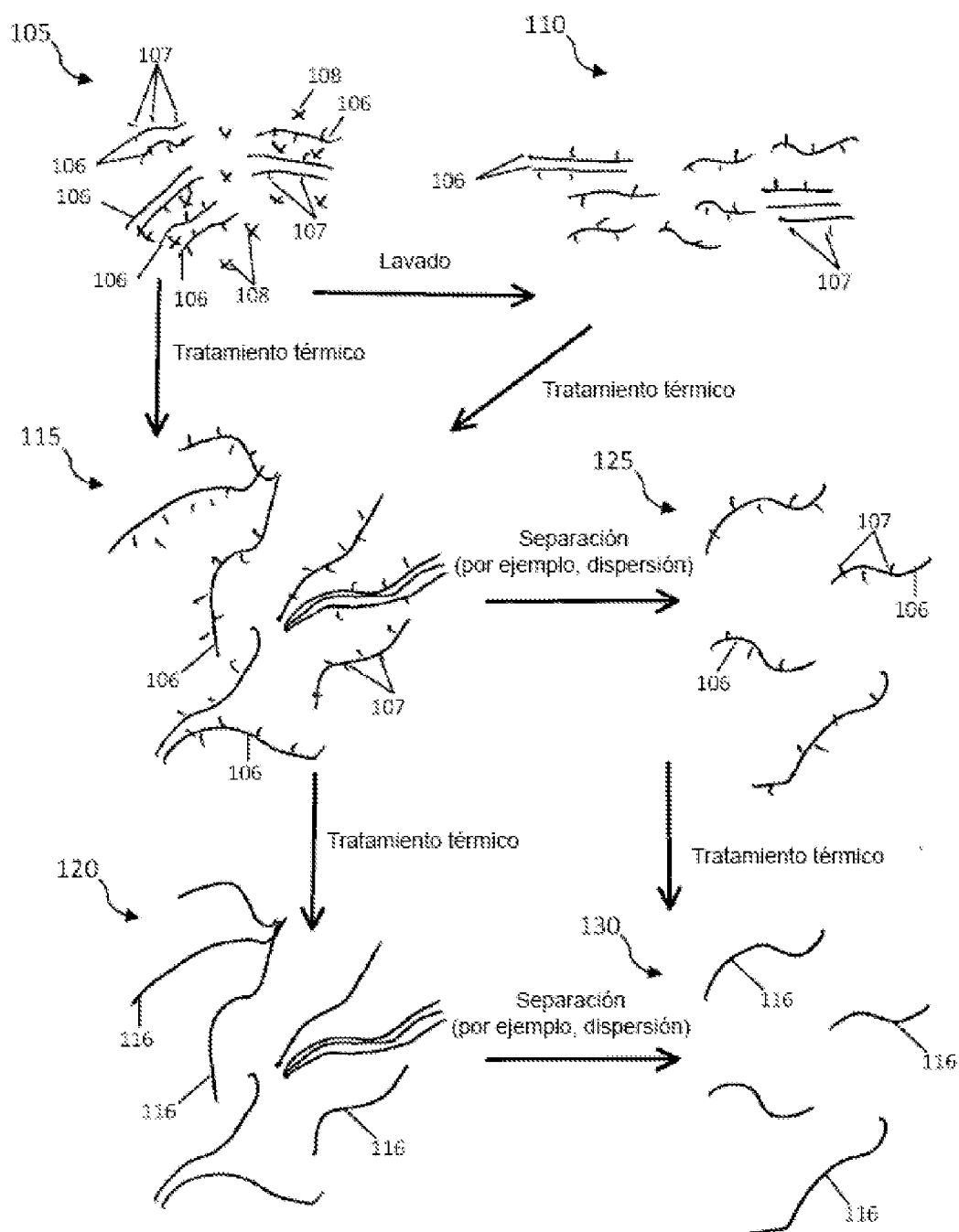


FIG. 1a

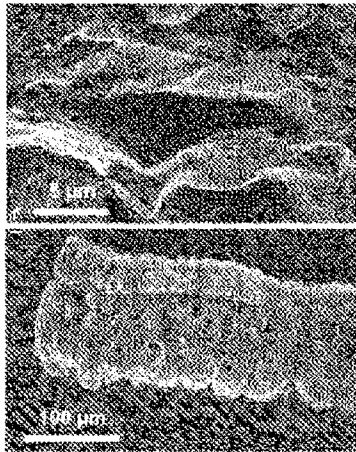


FIG. 2a

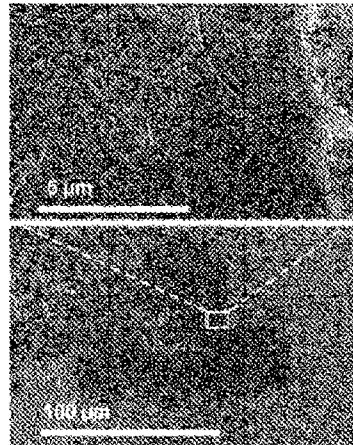


FIG. 2b

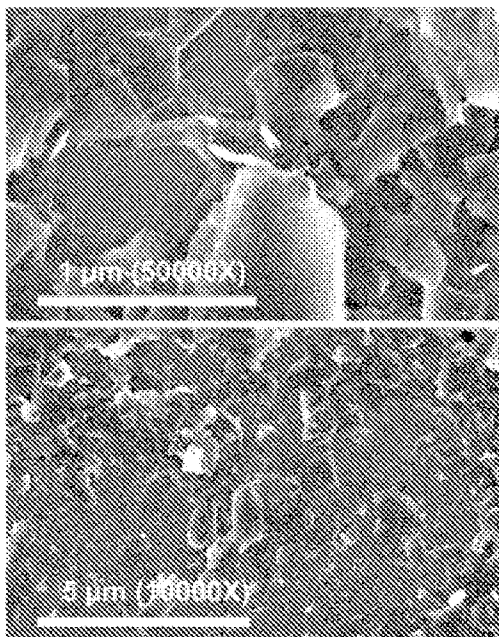


FIG. 2c

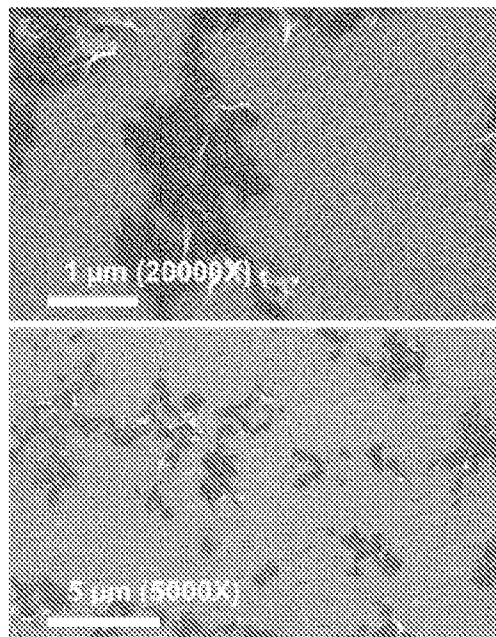


FIG. 2d

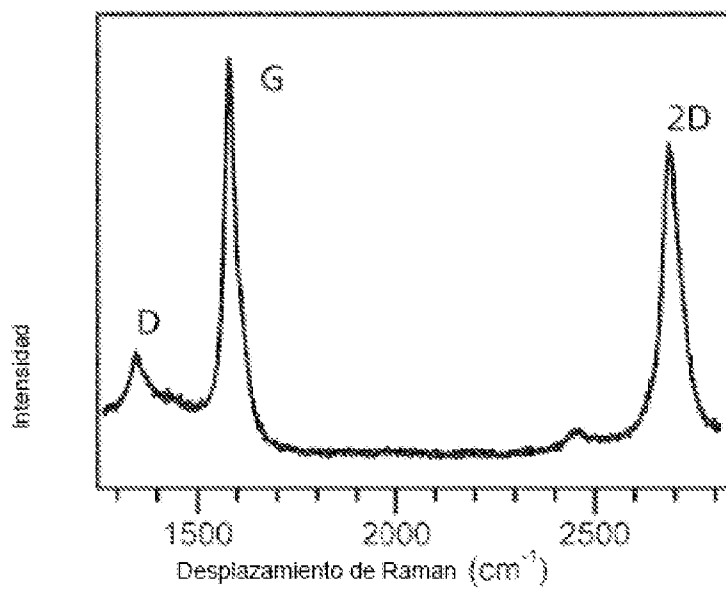


FIG. 3

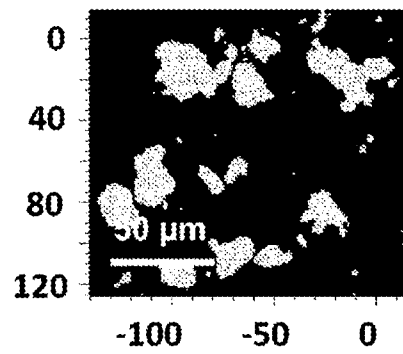


FIG. 4a

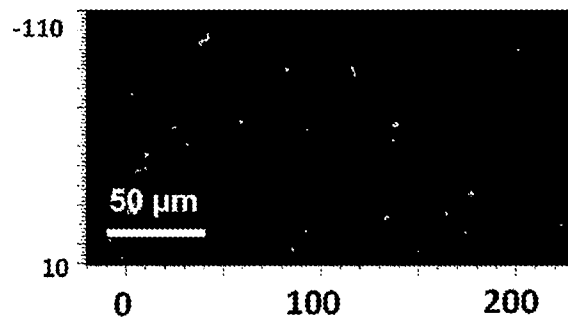


FIG. 4b

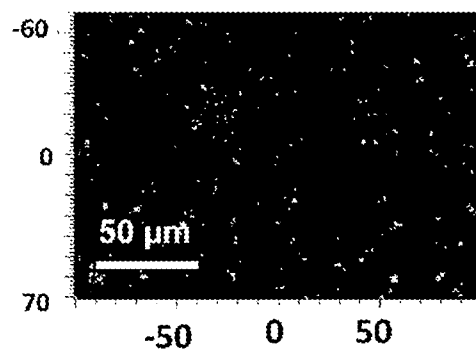


FIG. 4c

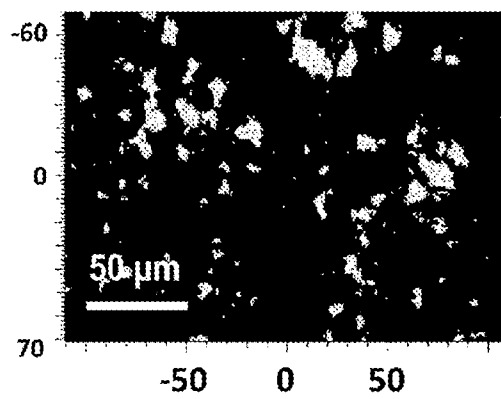
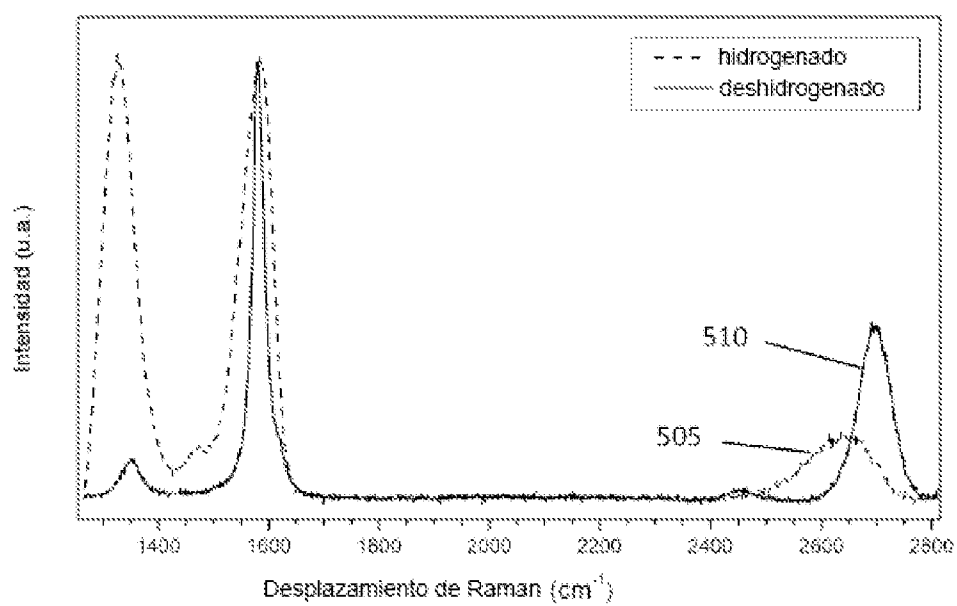


FIG. 4d

**FIG. 5**

