

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 953**

51 Int. Cl.:

C23C 16/00 (2006.01)
C01B 32/184 (2007.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
C23C 16/34 (2006.01)
C01B 32/186 (2007.01)
H05H 1/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2017** **E 19183490 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2022** **EP 3567130**

54 Título: **Reactor para fabricación de grafeno**

30 Prioridad:

13.05.2016 PT 2016109387

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.02.2023

73 Titular/es:

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO (100.0%)
Avenida Rovisco Pais, 1
1049-001 Lisboa, PT

72 Inventor/es:

STEFANOVA TATAROVA, ELENA;
DOS SANTOS DUARTE VIEIRA HENRIQUES,
JÚLIO PAULO;
DA MOTA CAPITÃO LEMOS ALVES, LUÍS PAULO y
SOARES GONÇALVES, BRUNO MIGUEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 933 953 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

Reactor para fabricación de grafeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a un reactor para la fabricación selectiva de nanoestructuras bidimensionales autónomas usando tecnología de plasma, en particular, plasma de microondas.

Antecedentes de la invención

En la actualidad, el desarrollo de nuevas nanoestructuras bidimensionales se considera una de las áreas de investigación en ciencia y tecnología que presenta mayor demanda y, por tanto, con mayor valor estratégico.

10 El grafeno es el ejemplo más eminente de una nanoestructura bidimensional (a base de carbono) con una demanda creciente, ya que posee muchas propiedades extraordinarias, con aplicaciones potenciales en numerosas disciplinas científicas y de ingeniería.

Sin embargo, el rendimiento mecánico, óptico y eléctrico del grafeno depende de manera crucial de sus características estructurales, es decir, el número de monocapas (cuyo crecimiento limita las propiedades mecánicas cuánticas deseables), la presencia de carbonos sp^3 , defectos, etc...

15 Actualmente, los procedimientos usados para la producción de grafeno se basan en uno de dos enfoques diferentes, en lo sucesivo denominados «descendentes» o «ascendentes».

20 El grafeno de la más alta calidad se puede obtener exfoliando mecánicamente el grafito pirolítico altamente orientado, este procedimiento puede considerarse el ejemplo más común del enfoque «descendente». Sin embargo, este procedimiento conduce a tasas de producción relativamente bajas (alrededor de 1 mg/h), en comparación con la cantidad de referencia para aplicaciones industriales (aproximadamente 1 g/h).

La producción de óxido de grafeno a partir de grafito, seguida de la reducción térmica del óxido de grafeno, es un segundo ejemplo de una estrategia de producción «descendente», que a pesar de tener tasas de producción mucho más altas (mayores que 1 g/h), conduce a un producto altamente defectuoso (S. Mao, H. Pu, J. Chen, «Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress» 2012 *RSC Adv. progress* 2 2643).

25 Los enfoques «ascendentes» incluyen el crecimiento epitaxial, la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) y la grafitización al vacío de sustratos de carburo de silicio, entre otros. Estas técnicas presentan varios inconvenientes, como la degradación de las propiedades de la nanoestructura debido a la interferencia de los metales de transición, la necesidad de usar catalizadores costosos (Fe, Co, Cu, Ni, etc.), las altísimas temperaturas de procesamiento, la duración y complejidad de los procedimientos de producción, el uso de productos químicos peligrosos y, sobre todo, el control muy limitado sobre el procedimiento de ensamblaje de nanoestructuras (E. Tatarova et al, «Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly» 2014 *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 063002-063054).

30 Por lo tanto, las técnicas existentes aún no pueden proporcionar nanoestructuras bidimensionales con propiedades fisicoquímicas y estructurales predefinidas y bien controladas, si bien al mismo tiempo garantizan tasas de producción adecuadas a las aplicaciones industriales.

35 A las restricciones anteriores, debe añadirse que los enfoques de «ascendente» del estado de la técnica generalmente requieren el uso de un sustrato, que consiste en una superficie sólida, lo que puede limitar el éxito de las aplicaciones previstas.

40 Por ejemplo, cuando el objetivo es crear dispositivos de conversión y almacenamiento de energía, o el desarrollo de nuevos materiales compuestos, el uso de estructuras de grafeno autónomas (es decir, sin sustratos de soporte) es una alternativa más atractiva a dichos grafenos horizontales y grafenos soportados por sustratos, donde un lado de la lámina de grafeno se implanta sobre una superficie de sustrato sólido.

De hecho, en términos de aplicaciones, los grafenos autónomas tienen la ventaja obvia de poder usar ambas superficies y al menos tres bordes abiertos, mientras que los grafenos unidos a un sustrato usan solo una superficie.

45 Recientemente, los plasmas de microondas se han usado en la técnica de «aerosol a través del plasma» (un enfoque «ascendente») para producir una multitud de nanoestructuras autónomas que son de interés en muchos campos (J. Phillips, D. Mendoza, C. K. Chen, «Method for producing metal oxide nanoparticles» 2008 Patente de EE. UU. 7,357,910 B2), incluido el grafeno (J. Phillips, C. C. Lührse, M. Richard 2009 *IEEE Trans. Plasma Sci.* 37 726).

50 En el trabajo de Dato et al, «Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets» 2008 *Nano Letters* 8 2012 se ha demostrado que es posible producir grafeno de forma autónoma, sin necesidad de usar materiales o sustratos tridimensionales.

Sin embargo, cabe destacar que este trabajo mantiene otras limitaciones mencionadas anteriormente, a saber, la baja pureza de las nanoestructuras producidas, de las cuales solo algunas son láminas de grafeno constituidas por dos o tres capas de carbono (las restantes corresponden a otros alótropos de carbono), y las bajas tasas de producción alcanzadas (aproximadamente 1 mg/h).

- 5 Para controlar el número de monocapas atómicas y la calidad estructural (defectos, impurezas, etc.) de las nanoestructuras bidimensionales producidas, se propuso un novedoso procedimiento asistido por plasma de microondas que permite seleccionar el producto final de forma determinante.

Este procedimiento, que se usó para producir láminas de grafeno autónomas, se basa en inyectar un precursor líquido, como etanol, a través de un plasma de argón de microondas, donde se produce la descomposición del etanol. Los átomos y moléculas de carbono, producidos por el plasma en fase gaseosa, se difunden hacia zonas más frías del sistema, donde se añaden a núcleos de carbono sólido.

- Este procedimiento se describe en los siguientes trabajos: E. Tatarova, J. Henriques, C. C. Luhrs, A. Dias, J. Phillips, M. V. Abrashev, C. M. Ferreira, «Microwave plasma based single step method for free standing graphene synthesis at atmospheric conditions» 2013 *Appl. Phys. Lett.* 103 134101-5; E. Tatarova, A. Dias, J. Henriques, A. M. Botelho do Rego, A. M. Ferraria, M. V. Abrashev, C. C. Luhrs, J. Phillips, F. M. Dias, C. M. Ferreira, «Microwave plasma applied for the synthesis of free standing graphene sheets» 2014 *J. Phys D: Appl. Phys.* 47 385501-512.

Estos trabajos resuelven parcialmente el problema de la producción simultánea de diferentes alótropos de carbono (limitado a aproximadamente el 30 % del total de nanoestructuras producidas), lo que permite producir láminas de grafeno con una alta calidad estructural (1-3 capas atómicas) comparable a la de los materiales de grafeno disponibles en el mercado, pero con la ventaja de ser autónomas, es decir, con la ventaja de no tener sustrato de soporte, como se mencionó anteriormente.

En la Solicitud de Patente de EE. UU. 2010/301212 A1, titulada «Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets» se describe un aparato y método de síntesis en fase gaseosa sin sustrato que puede producir grafeno rápida y continuamente en condiciones ambientales sin el uso de grafito o sustratos. Las láminas de grafeno se sintetizan continuamente en fracciones de segundo enviando un aerosol que consiste en gas argón y gotitas de etanol líquido a un campo de plasma de argón generado por microondas a presión atmosférica. Las gotitas de etanol se evaporan y se disocian en el plasma, formando láminas de grafeno que se recogen. El aparato se puede escalar para la producción a gran escala de grafeno limpio y altamente ordenado y sus múltiples aplicaciones. El grafeno que se produce es limpio y altamente ordenado con pocas imperfecciones de red y funciones oxígeno y, por lo tanto, tiene mejores características sobre el grafeno producido por los métodos actuales en la técnica. Se demostró que el grafeno producido por el aparato y los métodos es particularmente útil como sustrato de soporte que permite obtener imágenes de resolución atómica directa de moléculas orgánicas e interfaces con nanopartículas en un grado previamente inalcanzable.

En la Solicitud de Patente GB 2527209 A, titulada «Apparatus and method for plasma synthesis of graphitic products including graphene» se describe un aparato para formar productos grafiticos que incluyen grafeno que comprende una boquilla 19 de plasma acoplada a una cámara 7 de reacción, medios 14 para suministrar un gas de procedimiento que contiene carbono a la boquilla 19 y el medio 1 para suministrar radiación de radiofrecuencia o microondas al gas de proceso dentro de la boquilla 19. La boquilla 19 está dispuesta de modo que la luminiscencia de plasma se extienda hacia la cámara 7 de reacción. En uso, el gas de proceso es craqueado por el plasma en la boquilla 19 y pasa a la cámara 7 de reacción donde se recombina para formar productos grafiticos en la luminiscencia de plasma. La boquilla 19 está conformada para formar al menos uno y preferiblemente tres vórtices en el gas de proceso dentro de la boquilla 19. La cámara 7 de reacción puede ser cilíndrica con una abertura 9 en uno o ambos extremos para retirar el producto. La luminiscencia pierde calor rápidamente al salir de la boquilla 19, por ejemplo, debido al diámetro de la cámara 7 de reacción o los medios para enfriar la luminiscencia que se encuentra en la cámara.

- 45 Sin embargo, estas propuestas no han resuelto otros problemas mencionados anteriormente, como la baja tasa de producción de grafeno, de aproximadamente 0,5 mg/h, y el grado de pureza relativamente bajo del producto obtenido, que se produce con oxígeno incorporado.

Por lo tanto, existe la necesidad en la técnica de un reactor para la producción de nanoestructuras bidimensionales autónomas que resuelvan los problemas mencionados anteriormente de la técnica anterior.

- 50 En particular, es necesario un reactor que pueda proporcionar mayores grados de pureza de las nanoestructuras resultantes del mismo, así como mejores tasas de producción industrial.

Los objetivos, ventajas y funciones adicionales de la presente invención se propondrán en la siguiente descripción, y pueden desarrollarse y mejorarse naturalmente con el uso práctico.

- Los objetivos de la presente invención se logran mediante el reactor reivindicado en las reivindicaciones independientes anexas, siendo las reivindicaciones dependientes usadas para definir realizaciones particulares de la presente invención.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un reactor de plasma de microondas para la fabricación de nanoestructuras bidimensionales autónomas, teniendo el reactor un cuerpo (1) hueco que comprende:

- una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales de creación de plasma,
- una parte (21) de nucleación de constituyentes precursores y
- una parte (20) transitoria que tiene el primer y el segundo extremos conectados, respectivamente, a la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales y a la parte (21) de nucleación, proporcionando una comunicación fluida entre estas partes (19, 21), en donde dichas partes (19, 20, 21) definen, respectivamente, en el cuerpo (1) tres zonas interiores de funcionamiento (19', 20', 21'),

caracterizado por que el primer extremo de la parte (20) transitoria tiene un área de sección transversal que es menor que un área de sección transversal del segundo extremo.

Preferiblemente, el área de la sección transversal de la parte (20) transitoria va aumentando progresivamente desde su primer hasta su segundo extremo.

En una realización, dichas partes (19, 20, 21) están unidas entre sí de manera integral, formando una sola pieza.

El cuerpo (1) hueco del reactor está formado por un material dieléctrico seleccionado del grupo que consiste en cuarzo, zafiro, alúmina y combinaciones de estos.

En otra realización, el cuerpo (1) hueco del reactor comprende además una parte (8) de admisión de una mezcla de al menos un gas inerte y al menos un precursor, estando la parte (8) de admisión integrada en la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales o acoplada a la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales a través de conexiones.

Además, la invención se refiere a un sistema de producción de nanoestructuras bidimensionales autónomas, comprendiendo el sistema:

- un reactor de plasma de microondas que tiene un cuerpo (1) hueco que comprende, al menos, una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales, una parte (20) transitoria de formación de plasma y una parte (21) de nucleación de constituyentes precursores; dichas partes (19, 20, 21) definen, respectivamente, en el reactor tres zonas (19', 20', 21') interiores de funcionamiento que se conectan secuencialmente en comunicación fluida entre sí,

caracterizado por que comprende, además,

- al menos, una fuente (11) de radiación infrarroja en el exterior del cuerpo (1) hueco del reactor de plasma, dispuesta para irradiar la zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación de dicho cuerpo (1) del reactor.

En una realización, el sistema comprende además un dispositivo (10) de refrigeración en el exterior del cuerpo (1) hueco del reactor de plasma, en donde el dispositivo (10) de refrigeración está dispuesto para enfriar, al menos, la zona (20') interior definida por la parte (20) transitoria de dicho cuerpo (1) del reactor.

Dicho dispositivo (10) de enfriamiento es operable en un intervalo de temperatura entre 40 °C y 220 °C, preferiblemente entre 40 °C y 200 °C, más preferiblemente entre 40 y 180 °C, lo más preferiblemente entre 40 °C y 150 °C.

En otra realización, el sistema comprende además una fuente de radiación ultravioleta en el exterior del cuerpo (1) hueco del reactor de plasma, dispuesta para irradiar, al menos, la zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación de dicho cuerpo (1) del reactor.

En otra realización más, dichas partes (19, 20, 21) del cuerpo (1) del reactor están unidas entre sí integralmente formando una sola pieza.

Dicho cuerpo (1) del reactor está formado por un material dieléctrico seleccionado del grupo que consiste en cuarzo, zafiro, alúmina y combinaciones de estos.

En una realización muy preferida, el sistema para la producción de nanoestructuras bidimensionales autónomas se caracteriza por comprender:

- un reactor de plasma de microondas que tiene un cuerpo (1) hueco que comprende al menos:
una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales de creación de plasma,

una parte (21) de nucleación de constituyentes precursores y

una parte (20) transitoria que tiene el primer y el segundo extremos conectados, respectivamente, a la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales y a la parte (21) de nucleación, proporcionando una comunicación fluida entre estas partes (19, 21),

5 en donde dichas partes (19, 20, 21) definen, respectivamente, en el cuerpo (1) del reactor tres zonas (19', 20', 21') interiores de funcionamiento; y dicho primer extremo de la parte (20) transitoria tiene un área de sección transversal menor que el área de sección transversal de dicho segundo extremo de la parte (20) transitoria, y

10 • al menos, una fuente (11) de radiación infrarroja en el exterior de dicho cuerpo (1) hueco del reactor, dispuesta para irradiar la zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación de dicho cuerpo (1) del reactor.

Preferiblemente, el sistema de la realización anterior comprende además un dispositivo (10) de enfriamiento en el exterior del cuerpo (1) del reactor, en donde el dispositivo (10) de enfriamiento está dispuesto para enfriar, al menos, la zona (20') interior definida por la parte (20) transitoria de dicho cuerpo (1) del reactor, siendo dicho dispositivo (10) de enfriamiento operable en un intervalo de temperatura entre 40 °C y 220 °C, preferiblemente entre 40 °C y 200 °C, 15 más preferiblemente entre 40 °C y 180 °C, lo más preferiblemente entre 40 °C y 150 °C.

Preferiblemente, el sistema de la realización anterior comprende además una fuente de radiación ultravioleta en el exterior del cuerpo (1) hueco del reactor de plasma, dispuesta para irradiar al menos la zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación de dicho cuerpo (1) del reactor.

Breve descripción de los dibujos

20 Los dibujos y fotografías adjuntos ilustran realizaciones ejemplares y resultados típicos de la presente invención y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención.

25 Las figuras 1 a 3 muestran dibujos de la sección transversal longitudinal de un sistema preferido de la invención, mostrando también algunas características físicas relacionadas con el procedimiento de producción de nanoestructuras autónomas, como los gradientes (13, 15, 16) de temperatura del gas dentro del reactor (figura 2) también denominadas (T1, T2 y T3); y gradientes (17, 18) de velocidad del gas (figura 3), cuyo control permite seleccionar la producción de nanoestructuras bidimensionales autónomas según la invención.

La figura 4 muestra una representación esquemática de una unidad de inyección ejemplar del reactor de plasma.

30 La figura 5 muestra un ejemplo de imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), obtenida a partir del resultado de la síntesis selectiva de láminas de grafeno, con una barra de escala de 100 nm, controlada con fuertes gradientes axiales de temperatura y velocidad. Esta imagen con un aumento de 40 000× se obtuvo en modo SEI con electrones secundarios y con un voltaje de trabajo aplicado de 15,0 kV.

35 La figura 6 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), obtenida usando láminas de grafeno sintetizadas por el sistema de la presente invención. Como se ve en la imagen, con una barra de escala de 10 nm, estas láminas de grafeno tienen ventajosamente solo unas pocas capas, muchas de ellas son monocapas identificadas por las flechas.

40 La figura 7 muestra un ejemplo de imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM), con una barra de escala de 100 nm, obtenida a partir del resultado de la síntesis no selectiva del estado de la técnica de nanoestructuras de carbono (nanopartículas de carbono, nanoláminas de grafeno y nanodiamantes), adoptando condiciones de gradientes axiales de temperatura/velocidad reducidos y/o no controlados. La imagen tiene un aumento de 40 000× y se obtuvo en modo SEI con electrones secundarios y un voltaje de trabajo aplicado de 15,0 kV.

45 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un reactor en que se usan plasmas de microondas para producir selectivamente nanoestructuras bidimensionales autónomas, que están ventajosamente constituidas por unas pocas capas atómicas solamente y creadas en forma de escamas en suspensión, con tasas de producción del orden de un gramo por hora (1 g/h).

50 El reactor y sistema de la invención permite, mediante el seguimiento de las condiciones de funcionamiento, la producción selectiva de nanoestructuras, es decir, la generación de un único alótropo atómico monocapa bidimensional.

Las figuras 5 y 6 muestran ejemplos de nanoestructuras producidas de acuerdo con la presente invención, la figura 5 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanoláminas de grafeno en forma de escamas, y la figura 6 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanoláminas de grafeno con solo unas pocas monocapas. Los resultados presentados en estas figuras se lograron mediante la aplicación del procedimiento de invención, el cual permitió seleccionar el producto final de manera determinante.

Por otro lado, la figura 7 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM), obtenida en condiciones de producción no selectivas según un procedimiento de la técnica anterior, donde se pueden distinguir varias nanoestructuras de carbono, como nanopartículas de carbono, nanoláminas de grafeno y nanodiamantes.

Téngase en cuenta que, si bien los ejemplos presentados en la presente memoria se relacionan con la producción de grafeno, el reactor de la presente invención puede usarse para producir otras nanoestructuras bidimensionales, como derivados de grafeno (por ejemplo, N-grafeno, F-grafeno), germaneno (el homólogo bidimensional de germanio), nitruro de boro hexagonal, entre otros.

En el contexto de la presente invención, el término «nanoestructuras bidimensionales» se refiere a láminas de espesor nanométrico que consisten en un número limitado (típicamente entre 1 y 3) de capas atómicas.

El término «nanoestructuras autónomas» se refiere a nanoestructuras independientes capaces de soportar su propio peso sin deteriorarse, y que se crean en forma de escamas en suspensión, sin necesidad de usar sustratos de soporte.

El término «corriente» se refiere a un fluido en movimiento.

La expresión «plasma de microondas» se refiere a un gas ionizado, generado mediante la aplicación de un campo eléctrico de una onda superficial excitada por energía de microondas. La onda superficial se propaga en la interfaz entre el plasma y un medio dieléctrico, donde el campo eléctrico tiene la máxima intensidad. Al propagarse, la onda superficial crea un plasma y genera de forma autoconsistente su propia estructura de propagación.

Por «precursor» se entiende un producto atómico o molecular que constituye la materia prima para la construcción de nanoestructuras.

Por «constituyentes del precursor» se entiende los elementos químicos de los que está hecho el precursor, es decir, uno o más de los siguientes elementos químicos: carbono, boro, germanio, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y flúor.

Por «nucleación de constituyentes precursores» o simplemente «nucleación» se entiende el paso en el que conjuntos de uno o más constituyentes precursores dispersos en el gas inerte se unen en aglomerados, a escala nanométrica.

Por producción «selectiva» se entiende la selección determinante del producto final deseado, por ejemplo, evitando la aparición de variantes alotrópicas. Es decir, la producción controlada de un solo tipo de alótropo para el cual se han definido los respectivos parámetros de operación, a saber, caudal, potencia de microondas y potencia de la fuente de radiación infrarroja.

Téngase en cuenta que, independientemente de la presentación explícita de la expresión cuantitativa «aproximadamente X», cualquier valor de X presentado en el curso de la presente descripción debe interpretarse como un valor aproximado del valor real de X, ya que tal aproximación al valor real se esperaría razonablemente debido a condiciones experimentales y/o de medición que introducen desviaciones del valor real.

En el contexto de la presente descripción, el término «que comprende» y sus variaciones verbales deben entenderse como «que incluye, entre otros». Como tal, el término no debe interpretarse como «que consiste solamente en».

En el contexto de la presente solicitud, el uso de la expresión «y/o» significa que se cumplen ambas condiciones o que solo se produce una de ellas. Por ejemplo, el término «dispositivo de enfriamiento y/o fuente de radiación ultravioleta» significa «dispositivo de enfriamiento y fuente de radiación ultravioleta» o «dispositivo de enfriamiento» o «fuente de radiación ultravioleta».

El procedimiento para la producción de nanoestructuras bidimensionales autónomas usando tecnología de plasma comprende los siguientes pasos:

- (a) producir una corriente de una mezcla de al menos un gas inerte y al menos un precursor,
- (b) descomponer el precursor en sus constituyentes atómicos y moleculares mediante un plasma de microondas, creándose dicho plasma a partir de la corriente de la mezcla del paso anterior,
- (c) exponer los constituyentes precursores formados en el paso anterior a la radiación infrarroja y, posteriormente,
- (d) recoger las nanoestructuras resultantes de la nucleación de constituyentes precursores.

- En el paso a) de producción de una corriente, el gas inerte se selecciona del grupo que comprende helio, neón, argón, criptón, xenón o una mezcla de estos, y el precursor puede tener una composición química que contenga uno o más de los siguientes elementos: carbono, boro, germanio, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y flúor. A modo de ejemplo, se pueden usar precursores gaseosos, tales como metano, etileno, acetileno o diborano; o precursores líquidos, como etanol, propanol, butanol o metanol, o precursores sólidos como, por ejemplo, monóxido de germanio o dióxido de germanio.
- La mezcla de gases y precursores se puede inyectar en régimen de corriente, por ejemplo, en una parte (8) de admisión de un reactor, con caudal comprendido entre $4,2 \times 10^{-6}$ y $8,3 \times 10^{-4}$ metros cúbicos estándar por segundo (m^3/s), preferiblemente entre $8,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ y $3,3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$, más preferiblemente entre $1,7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ y $1,7 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$.
- Dicha corriente está expuesta a un campo eléctrico de alta frecuencia, con una frecuencia que se encuentra entre 10 MHz y 28 GHz, preferiblemente entre 100 MHz y 14 GHz, más preferiblemente entre 500 MHz y 3 GHz, lo más preferiblemente 2,45 GHz, perteneciente a una onda (5) superficial, excitado por potencia (7) de microondas, con una potencia que se encuentra entre 100 W y 60 000 W, preferiblemente entre 500 W y 10 000 W, más preferiblemente entre 1000 W y 6000 W, lo más preferiblemente entre 2000 W y 6000 W.
- Esta potencia (7) de microondas se aplica, por ejemplo, mediante un aplicador (6) de campo, para generar un plasma (2, 3, 4) de alta densidad de energía (entre $0,1 \text{ GW}/\text{m}^3$ y $1 \text{ GW}/\text{m}^3$) que descompone el precursor o precursores presentes en la corriente en sus constituyentes atómicos y moleculares.
- Los constituyentes atómicos y moleculares de los precursores fluyen desde la zona (20') de plasma caliente, donde se produjeron en fase gaseosa, a una zona (21') de nucleación, más fría, donde las nanoestructuras bidimensionales se producen y crecen de forma autónoma.
- El control de los gradientes espaciales, de la temperatura y de la velocidad de la corriente de la mezcla de gases, permite producir selectivamente las nanoestructuras bidimensionales deseadas.
- El ajuste de estos gradientes espaciales se consigue aplicando, por ejemplo, alrededor del reactor, una fuente (11) de radiación infrarroja y, opcionalmente, un dispositivo (10) de refrigeración y/o una fuente de radiación ultravioleta.
- En una realización del procedimiento, los constituyentes precursores se someten además a radiación ultravioleta en el paso (c). La radiación ultravioleta es generada por una fuente de radiación ultravioleta que opera en un intervalo de potencia comprendido entre 50 W y 3000 W, preferiblemente entre 100 W y 2500 W, más preferiblemente entre 150 W y 2000 W, lo más preferiblemente entre 200 W y 1500 W.
- Además, la corriente puede ser sometida, entre el paso (a) y el paso (b), a un enfriamiento por medio de un dispositivo de enfriamiento que opere en un intervalo de temperatura comprendido entre 40 °C y 220 °C, preferiblemente entre 40 °C y 200 °C, más preferiblemente entre 40 °C y 180 °C, lo más preferiblemente entre 40 °C y 150 °C.
- En una realización preferida del procedimiento, en el paso (c) se aplica tanto radiación infrarroja como ultravioleta, así como el enfriamiento de la corriente entre el paso (a) y el paso (b).
- Sorprendentemente, la aplicación de la radiación infrarroja proporciona nanoestructuras de gran calidad, claramente por encima del estado de la técnica. Sin pretender teorizar, la radiación infrarroja parece intervenir favorablemente en el control del número de monocapas por lámina y el porcentaje de enlaces sp^3 de carbono.
- La radiación infrarroja requerida para el procedimiento es generada por una fuente (11) de radiación infrarroja que opera en un intervalo de potencia comprendido entre 50 W y 3000 W, preferiblemente entre 100 W y 2500 W, más preferiblemente entre 150 W y 2000 W, lo más preferiblemente entre 200 W y 1500 W.
- La combinación de la radiación ultravioleta con la radiación infrarroja proporciona resultados aún mejores, tal combinación parece intervenir para mejorar la eficiencia de eliminación de los grupos de oxígeno que se encuentran unidos a la estructura del grafeno, lo que contribuye a mejorar aún más la calidad del producto final.
- El gradiente espacial de temperatura del gas se encuentra entre 15 000 K/m y 75 000 K/m, y la temperatura de la pared del reactor se encuentra entre 300 K y 1200 K.
- Después de la nucleación de los constituyentes precursores, las nanoestructuras sólidas se recogen, por ejemplo, en un dispositivo (22) de filtración de membrana.
- En resumen, el procedimiento se basa en inyectar, en un reactor de plasma de microondas, una mezcla (9) de al menos un gas inerte y al menos un precursor en régimen de corriente.
- La corriente se somete a un campo eléctrico de ondas (5) superficiales, excitado por el uso de energía (7) de microondas que se introduce, por ejemplo, en un aplicador (6) de campo, generando plasmas (2, 3, 4) de alta densidad de energía que rompen el precursor en sus constituyentes atómicos y/o moleculares. Estos constituyentes precursores producidos en fase gaseosa por el plasma en las zonas (19', 20') del reactor (ver la figura 2) se difunden a una zona

(21') de nucleación del reactor, donde se añaden en nanoestructuras sólidas, que luego se recogen, por ejemplo, en un dispositivo (22) de filtrado de membrana.

Sorprendentemente, el uso de una fuente (11) de radiación infrarroja dispuesta en la referida zona (21') de nucleación del reactor proporciona nanoestructuras de alta calidad, permitiendo controlar el número de monocapas por lámina y el porcentaje de enlaces sp^3 de carbono.

El uso opcional de un dispositivo (10) de refrigeración y/o de una fuente de radiación ultravioleta, proporciona un ajuste aún más controlado, de los gradientes espaciales, de la temperatura y de la velocidad de la corriente de la mezcla de gas y precursor, lo que contribuye favorablemente a la selección determinante del producto final deseado.

La presente invención se refiere a un reactor de plasma de microondas para la fabricación de nanoestructuras bidimensionales autónomas.

Con referencia a la figura 2, el reactor de la invención para la producción de nanoestructuras bidimensionales autónomas tiene un cuerpo (1) hueco, cuyo cuerpo (1) comprende:

- una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales de creación de plasma,
- una parte (21) de nucleación de constituyentes precursores y
- una parte (20) transitoria que tiene el primer y el segundo extremos conectados, respectivamente, a la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales y a la parte (21) de nucleación, proporcionando una comunicación fluida entre estas partes (19, 21),

en donde dichas partes (19, 20, 21) definen, respectivamente, en el reactor tres zonas (19', 20', 21') interiores de operación, el reactor se caracteriza por que tiene un área transversal en el primer extremo de dicha parte (20) transitoria menor que en el segundo extremo.

En una realización preferida de la invención, el área de la sección transversal de la parte (20) transitoria va aumentando progresivamente desde su primer hasta su segundo extremo.

En un aspecto del reactor de la invención, dichas partes (19, 20, 21) están conectadas integralmente entre sí, formando una sola pieza.

En otra realización preferida del reactor de la invención, su cuerpo (1) hueco comprende además una parte (8) de admisión, para admitir una mezcla de al menos un gas inerte y al menos un precursor, estando la parte (8) de admisión integrada en la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales o acoplada a la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales a través de conexiones.

El cuerpo (1) hueco del reactor está formado por un material dieléctrico seleccionado del grupo que consiste en cuarzo, zafiro, alúmina y combinaciones de estos.

En funcionamiento, dicha corriente de una mezcla de un gas y un precursor atraviesa varias zonas (19', 20', 21') del reactor, cuyo cuerpo (1) hueco tiene un área de sección transversal hueca creciente.

El procedimiento para producir nanoestructuras bidimensionales autónomas comienza en la zona (19') de menor sección (a) transversal, donde se lanzan ondas superficiales; siguiendo a una zona (20') transitoria, con un área de sección transversal que aumenta gradualmente, por ejemplo, según la expresión matemática $A = na$ (donde n representa la relación A/a con valores entre 1 y 20) (ver las figuras 2 y 3); y finalmente a una zona (21') de nucleación, con un área de sección (A) transversal mayor que el área de sección (a) transversal de la zona (19').

Esta geometría del cuerpo (1) del reactor proporciona una reducción controlada de la velocidad y la temperatura de la corriente con un impacto positivo en la producción selectiva de las nanoestructuras bidimensionales deseadas, en particular, en el aumento significativo de su tasa de producción.

La presente invención se refiere además a un sistema de producción de nanoestructuras bidimensionales autónomas.

Un sistema descrito comprende:

- un reactor de plasma de microondas que tiene un cuerpo (1) hueco que comprende, al menos, una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales, una parte (20) transitoria de formación de plasma y una parte (21) de nucleación de constituyentes precursores; dichas partes (19, 20, 21) definen, respectivamente, en el reactor tres zonas (19', 20', 21') interiores de funcionamiento que se conectan secuencialmente en comunicación fluida entre sí,

en donde el sistema comprende, además,

- al menos, una fuente (11) de radiación infrarroja en el exterior del cuerpo (1) hueco del reactor de plasma, dispuesta para irradiar dicha zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación del referido cuerpo (1) del reactor.

5 La fuente de radiación (11) infrarroja opera en un intervalo de potencia comprendido entre 50 W y 3000 W, preferiblemente entre 100 W y 2500 W, más preferiblemente entre 150 W y 2000 W, lo más preferiblemente entre 200 W y 1500 W.

En una realización del sistema, comprende además un dispositivo (10) de enfriamiento en el exterior del cuerpo (1) hueco del reactor de plasma, en donde el dispositivo (10) de enfriamiento está dispuesto para enfriar, al menos, la zona (20') interior definida por la parte (20) transitoria de dicho cuerpo (1) del reactor.

10 El dispositivo (10) de enfriamiento funciona en un intervalo de temperatura comprendido entre 40 °C y 220 °C, preferiblemente entre 40 °C y 200 °C, más preferiblemente entre 40 °C y 180 °C, lo más preferiblemente entre 40 °C y 150 °C.

15 En otra realización más, el sistema comprende, además, una fuente de radiación ultravioleta en el exterior del cuerpo (1) hueco del reactor de plasma, dispuesta para irradiar, al menos, la zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación de dicho cuerpo (1) del reactor. La fuente de radiación ultravioleta opera en un intervalo de potencia comprendido entre 50 W y 3000 W, preferiblemente entre 100 W y 2500 W, más preferiblemente entre 150 W y 2000 W, lo más preferiblemente entre 200 W y 1500 W.

Las partes (19, 20, 21) del cuerpo (1) del reactor pueden estar unidas entre sí integralmente para formar una sola pieza.

20 Dicho cuerpo (1) de reactor de plasma de microondas está construido a partir de un material dieléctrico seleccionado del grupo que comprende cuarzo, zafiro, alúmina y materiales similares y combinaciones de estos.

El sistema descrito podría comprender:

- Un reactor de plasma de microondas que tiene un cuerpo (1) hueco que comprende al menos:

una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales de creación de plasma,

una parte (21) de nucleación de constituyentes precursores y

25 una parte (20) transitoria que tiene el primer y el segundo extremos conectados, respectivamente, a la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales y a la parte (21) de nucleación, proporcionando una comunicación fluida entre estas partes (19, 21),

30 en donde dichas partes (19, 20, 21) definen, respectivamente, en el cuerpo (1) del reactor tres zonas (19', 20', 21') interiores de funcionamiento; y dicho primer extremo de la parte (20) transitoria tiene un área de sección transversal menor que el área de sección transversal de dicho segundo extremo de la parte (20) transitoria, y

- al menos, una fuente (11) de radiación infrarroja en el exterior de dicho cuerpo (1) hueco del reactor, dispuesta para irradiar la zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación de dicho cuerpo (1) del reactor.

35 En una variante de la realización anterior, además de la fuente (11) de radiación infrarroja en el exterior del cuerpo (1) hueco, también se puede disponer un dispositivo (10) de refrigeración en el exterior del cuerpo (1) del reactor, enfriar, al menos, la zona (20') interior definida por la parte (20) transitoria de dicho cuerpo (1) del reactor. Además del dispositivo (10) de refrigeración, o como alternativa a este, también se puede disponer en el exterior del cuerpo (1) hueco del reactor de plasma una fuente de radiación ultravioleta, para irradiar, al menos, la zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación de dicho cuerpo (1) del reactor.

40 En otra variante de la realización anterior, dichas partes (19, 20, 21) del cuerpo (1) del reactor están solidarizadas entre sí formando una sola pieza de material dieléctrico. Opcionalmente, las partes (19, 20, 21) del cuerpo (1) del reactor se conectan entre sí mediante medios de conexión adecuados conocidos por el experto en la materia.

45 Los siguientes son varios ejemplos de producción selectiva de nanoestructuras bidimensionales autónomas usando tecnología de plasma según la presente invención. Por supuesto, los ejemplos que se describen a continuación no deben interpretarse como que constituyen ningún tipo de limitación al alcance de la presente invención, que se define en las reivindicaciones independientes.

Ejemplos

50 1. Para la producción de grafeno con una tasa de producción mayor que 1 gramo por hora, se usó un reactor de plasma formado por un tubo de cuarzo que comprendía una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales con un radio interno de 18,0 mm, una parte (20) transitoria, con un radio interno creciente, de 18,0 mm a 75,0 mm; y se usó una parte (21) de nucleación, con un radio interno de 75,0 mm. Primero, se produjo una mezcla compuesta por etileno

o acetileno como precursores, con una tasa de incorporación en la mezcla de $8,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ y argón como gas portador, con un caudal de $8,3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Los caudales fueron monitorizados por un controlador acoplado a dos medidores de flujo. A continuación, dicha mezcla formada por etileno o acetileno y argón se introdujo en régimen (12) de corriente a través de una conexión (14), usando una unidad de inyección (ver la figura 4), en una parte (8) de admisión del reactor, constituida por un tubo de cuarzo e instalada en la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales. Opcionalmente, se podría usar cualquier otro sistema de inyección de gas capaz de realizar esta función. Posteriormente, la corriente de dicha mezcla se hizo avanzar por la parte (20) de una antorcha (5) de plasma de microondas inducido por una onda superficial a presión atmosférica. Esta antorcha de plasma comprendía un generador de microondas, que operaba a una frecuencia de 2,45 GHz, un sistema (7) de guía de ondas que incluía un aislador, acopladores direccionales y un sintonizador, y un aplicador (6) de campo tipo surfatrón. El sistema estaba cerrado por un componente ajustable que cortocircuitaba el microondas. La potencia de microondas proporcionada al plasma fue de 60 kW. La corriente es sometió a radiación infrarroja (IR), a través de una fuente (11) de radiación infrarroja operando con una potencia aplicada de 3000 W, junto con radiación ultravioleta (UV), operando también con una potencia aplicada de 3000 W. La radiación IR y UV fue generada por una matriz de lámparas eléctricas. Las nanoestructuras de grafeno bidimensionales así formadas se recogieron mediante un dispositivo (22) de filtrado de membrana acoplado a una bomba de vacío.

2. Para la producción de germaneno, con una tasa de producción de más de 2 miligramos por hora, se usó un reactor de plasma formado por un tubo de cuarzo que comprendía una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales con un radio interno de 18,0 mm, una parte (20) transitoria, con un radio interno creciente, de 18,0 mm a 32,0 mm, y una parte (21) de nucleación, con un radio interno de 32,0 mm. La mezcla usada estaba compuesta por un precursor sólido, en este caso monóxido de germanio, con una tasa de incorporación en la mezcla de 8,0 miligramos/hora y se usó argón como gas portador, con un caudal de $8,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Dicha mezcla se inyectó, en régimen (12) de corriente, en una parte (8) de admisión del reactor, situada en la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales, pasando luego por la zona (20') caliente de una antorcha de plasma de microondas, siendo el plasma generado por una onda (5) superficial a presión atmosférica. La antorcha de plasma comprendía un generador de microondas, que operaba a una frecuencia de 2,45 GHz, un sistema (7) de guía de ondas que incluía un aislador, acopladores direccionales y un sintonizador, y un aplicador (6) de campo tipo surfatrón. El sistema estaba cerrado por un componente ajustable que cortocircuitaba el microondas. La potencia de microondas proporcionada al plasma fue de 6 kW. La temperatura de la pared del tubo de cuarzo se mantuvo a 220 °C usando un dispositivo (10) de criostato. La corriente se sometió a la radiación infrarroja (IR) generada por una matriz de lámparas eléctricas, con una potencia aplicada de 1000 W. Finalmente, las nanoestructuras bidimensionales se recogieron mediante un dispositivo (22) de filtrado de membrana acoplado a una bomba de vacío.

3. Para la producción alternativa de germaneno con una tasa de producción de más de 2 miligramos por hora, en el sistema se usó el conjunto descrito anteriormente (ejemplo 2) con el radio más pequeño de 18,0 mm y el más grande de 32,0 mm. La mezcla usada estaba compuesta por un precursor sólido, en este caso dióxido de germanio, con una tasa de incorporación en la mezcla de 8,0 miligramos/hora, y como gas portador se usó argón, con un caudal de $8,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. La antorcha de plasma usada fue la misma que la descrita anteriormente (ejemplo 2), operando a la misma frecuencia de 2,45 GHz, y con el mismo tipo de aplicador (6) de campo. La potencia de microondas proporcionada al plasma fue de 6 kW. La corriente se sometió a radiación infrarroja (IR), generada por una matriz de lámparas eléctricas con una potencia aplicada de 1500 W. Finalmente, las nanoestructuras bidimensionales se recogieron mediante un dispositivo (22) filtrante de membrana acoplado a una bomba de vacío.

4. Para la producción de grafeno con una tasa de producción de aproximadamente 0,1 gramos por hora, el sistema estaba compuesto por un reactor de plasma formado por un tubo de cuarzo que comprendía una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales con un radio interno de 7,5 mm, una parte (20) transitoria, con un radio interno creciente, de 7,5 mm a 21,0 mm; y se usó una parte (21) de nucleación, con un radio interno de 21,0 mm. El sistema funcionaba con una mezcla compuesta por un precursor gaseoso, en este caso metano, con una tasa de incorporación en la mezcla de $3,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ y se usó argón como gas portador, con un caudal de $6,7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Los caudales fueron monitorizados por un controlador acoplado a dos medidores de flujo. Dicha mezcla se inyectó, en régimen de corriente, en una parte (8) de admisión del reactor situada en la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales, pasando luego por la zona (20') caliente de una antorcha de plasma de microondas, generada por una onda (5) superficial a presión atmosférica. La antorcha de plasma comprendía un generador de microondas, que operaba a una frecuencia de 2,45 GHz, un dispositivo (7) de guía de ondas que incluía un aislador, acopladores direccionales y un sintonizador, y un aplicador (6) de campo tipo surfatrón. El sistema estaba cerrado por un componente ajustable que cortocircuitaba el microondas. La potencia de microondas proporcionada al plasma fue de 4 kW. La corriente se sometió a radiación infrarroja (IR) generada por una matriz de lámparas eléctricas, con una potencia aplicada de 500 W. Finalmente, las nanoestructuras bidimensionales se recogieron mediante un dispositivo (22) de filtrado de membrana acoplado a una bomba de vacío.

5. Para la producción de nitruro de boro hexagonal con una tasa de producción de aproximadamente 20 miligramos por hora, en el sistema se usó el conjunto descrito anteriormente (ejemplo 4) con el radio interno más pequeño de 7,5 mm y el más grande de 21,0 mm. La mezcla usada estaba compuesta por un precursor gaseoso, en este caso diborano, con una tasa de incorporación en la mezcla de $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ y se usó argón como gas portador, con un caudal de $3,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. La antorcha de plasma usada fue la misma que la descrita anteriormente (ejemplo 4), operando a la misma frecuencia de 2,45 GHz, y con el mismo tipo de aplicador (6) de campo. La potencia de

microondas proporcionada al plasma fue de 2 kW. La corriente se sometió a radiación infrarroja (IR), generada por una matriz de lámparas eléctricas, con una potencia aplicada de 1000 W. Finalmente, las nanoestructuras bidimensionales se recogieron mediante un dispositivo (22) filtrante de membrana acoplado a una bomba de vacío.

6. Para la producción de grafeno con una tasa de producción de aproximadamente 2 miligramos por hora, el sistema estaba compuesto por un reactor de plasma formado por un tubo de cuarzo que comprendía una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales con un radio interno de 7,5 mm, una parte (20) transitoria, con radio interior constante de 7,5 mm, y se usó una parte (21) de nucleación, con el mismo radio interior de 7,5 mm. El sistema funcionó con una mezcla compuesta por un precursor líquido, en este caso etanol, que, tras ser vaporizado mediante un baño de ultrasonidos, tenía una tasa de incorporación en la mezcla de $1,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$, se usó argón como gas portador, con un caudal de $4,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. Los caudales fueron monitorizados por un controlador acoplado a dos medidores de flujo. Dicha mezcla se inyectó, en régimen de corriente, en una parte (8) de admisión del reactor situada en la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales, pasando luego por la zona (20') caliente de una antorcha de plasma de microondas, generada por una onda superficial (5) a presión atmosférica. La antorcha de plasma incluía un generador de microondas, que operaba a una frecuencia de 2,45 GHz, un dispositivo (7) de guía de ondas que incluía un aislador, acopladores direccionales y un sintonizador, y un aplicador (6) de campo tipo surfatrón. El sistema estaba cerrado por un componente ajustable que cortocircuitaba el microondas. La potencia de microondas proporcionada al plasma fue de 0,4 kW. La temperatura de la pared del tubo de cuarzo se mantuvo a 60 °C usando un dispositivo de criostato. La corriente estaba sometida a radiación infrarroja (IR), operando con una potencia aplicada de 50 W, junto con radiación ultravioleta (UV), operando también con una potencia aplicada de 50 W, la radiación IR y UV fue generada por una matriz de lámparas eléctricas. Finalmente, las nanoestructuras bidimensionales se recogieron mediante un dispositivo (22) de filtrado de membrana acoplado a una bomba de vacío.

7. Para la producción de grafeno con una tasa de producción de aproximadamente 1 miligramo por hora, en el sistema se usó el ensamblaje descrito anteriormente (ejemplo 6) con un radio interno constante de 7,5 mm en todas las áreas (19, 20, 21). El sistema funcionó con una mezcla compuesta por un precursor líquido, en este caso butanol o propanol, que, tras ser vaporizado mediante un baño de ultrasonidos, tenía una tasa de incorporación en la mezcla de $1,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ y se usó argón como gas portador, con un caudal de $4,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. La antorcha de plasma usada fue la misma que la descrita anteriormente (ejemplo 6), operando a la misma frecuencia de 2,45 GHz, y con el mismo tipo de aplicador (6) de campo. La potencia de microondas proporcionada al plasma fue de 0,4 kW. La temperatura de la pared del tubo de cuarzo se mantuvo a 40 °C usando un dispositivo de criostato. La corriente se sometió a radiación infrarroja (IR), generada por una matriz de lámparas eléctricas con una potencia aplicada de 50 W. Finalmente, las nanoestructuras bidimensionales se recogieron mediante un dispositivo (22) filtrante de membrana acoplado a una bomba de vacío.

8. Para la producción de grafeno con una tasa de producción de aproximadamente 1 gramo por hora, se usó un reactor de plasma formado por un tubo de cuarzo que comprendía una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales con un radio interno de 18,0 mm, una parte (20) transitoria, con un radio interno creciente, de 18,0 mm a 32,0 mm; y se usó una parte (21) de nucleación, con un radio interno de 32,0 mm. Primero, se produjo una mezcla compuesta por etileno como precursor, con una tasa de incorporación en la mezcla de $8,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, y una mezcla de gases portadores compuesta por un 90 % de argón con un 5 % de helio y un 5 % de neón, con un caudal total de $3,3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Los caudales se monitorizaron por un controlador acoplado a dos medidores de flujo. A continuación, dicha mezcla formada por etileno con los gases portadores se introdujo en régimen (12) de corriente a través de una conexión (14), usando una unidad de inyección (ver la figura 4), en una parte (8) de admisión del reactor, constituida por un tubo de cuarzo e instalada en la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales. Posteriormente, la corriente de dicha mezcla se hizo avanzar por la parte (20) de una antorcha de plasma de microondas generada por una onda (5) superficial a presión atmosférica. Esta antorcha de plasma comprende un generador de microondas, que operaba a una frecuencia de 2,45 GHz, un dispositivo (7) de guía de ondas que incluía un aislador, acopladores direccionales y un sintonizador, y un aplicador (6) de campo tipo surfatrón. El sistema estaba cerrado por un componente ajustable que cortocircuitaba el microondas. La potencia de microondas proporcionada al plasma fue de 20 kW. La corriente se sometió a radiación infrarroja (IR) a través de una fuente (11) de radiación infrarroja generada por conjuntos de lámparas IR eléctricas, que funcionaban con una potencia aplicada de 2500 W. Las nanoestructuras de grafeno bidimensionales así formadas se recogieron mediante un dispositivo de extracción.

9. Para la producción de N-grafeno con una tasa de producción de aproximadamente 1 gramo por hora, se usó un reactor de plasma formado por un tubo de cuarzo que comprendía una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales con un radio interno de 18,0 mm, una parte (20) transitoria, con un radio interno creciente, de 18,0 mm a 75,0 mm; y se usó una parte (21) de nucleación, con un radio interno de 75,0 mm. El sistema funcionaba con una mezcla compuesta por un gas portador, en este caso argón, con un caudal de $3,3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ y dos precursores, un precursor líquido, en este caso etanol, más un precursor gaseoso, en este caso nitrógeno, el etanol tras ser vaporizado mediante un baño de ultrasonidos, tenía una tasa de incorporación en la mezcla de $7,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. El nitrógeno tenía una tasa de incorporación en la mezcla de $8,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. Los caudales fueron monitorizados por un controlador acoplado a dos medidores de flujo. A continuación, dicha mezcla formada por el gas portador más los dos precursores se introdujo en régimen (12) de corriente a través de una conexión (14), mediante una unidad de inyección (ver la figura 4), en una parte (8) de admisión del reactor, constituida por un tubo de cuarzo e instalada en la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales. Posteriormente, la corriente de dicha mezcla se hizo avanzar por la parte (20) de una antorcha de plasma de microondas generado por una onda (5) superficial a presión atmosférica. Esta antorcha

de plasma comprendía un generador de microondas, que operaba a una frecuencia de 2,45 GHz, un dispositivo (7) de guía de ondas que incluía un aislador, acopladores direccionales y un sintonizador, y un aplicador (6) de campo tipo surfatrón. El sistema estaba cerrado por un componente ajustable que cortocircuitaba el microondas. La potencia de microondas proporcionada al plasma fue de 6 kW. La corriente se sometía a radiación infrarroja (IR) a través de una fuente (11) de radiación infrarroja generada por conjuntos de lámparas IR eléctricas, que funcionaban con una potencia aplicada de 2000 W. Las nanoestructuras de grafeno bidimensionales así formadas se recogieron mediante un dispositivo de extracción.

En la figura 5 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM), obtenida a partir del resultado de la síntesis selectiva de láminas de grafeno, controlada por fuertes gradientes axiales de temperatura y velocidad del gas. Por otro lado, en la figura 7 se muestra una imagen SEM obtenida mediante la síntesis no selectiva de nanoestructuras de carbono (nanopartículas de carbono, nanoláminas de grafeno y nanodiamantes) realizada en condiciones de gradientes axiales de temperatura/velocidad reducidos y/o no controlados. La caracterización SEM se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido de cañón de emisión de campo, que operaba en modo de imagen de electrones secundarios con voltajes aplicados en el intervalo de (10-15) kV.

En la figura 6 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), obtenida usando láminas de grafeno sintetizadas con el sistema descrito en la presente memoria. La imagen se obtuvo usando un microscopio HRTEM, operando a un voltaje de aceleración de 200 kV. Como se puede observar, los bordes de las láminas están claramente plegados hacia arriba, siendo posible determinar el número de capas atómicas de cada lámina. La imagen HRTEM reveló que muchas de las láminas son capas atómicas individuales, algunas de las monocapas se identifican con flechas en la figura.

REIVINDICACIONES

1. Reactor de plasma de microondas para la producción de grafeno, en donde el reactor tiene un cuerpo (1) hueco que comprende:
 - una parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales de creación de plasma,
 - una parte (21) de nucleación de constituyentes precursores y
 - una parte (20) transitoria que tiene los extremos primero y segundo conectados, respectivamente, a la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales y a la parte (21) de nucleación, proporcionando una comunicación fluida entre estas partes (19, 21),de manera que en funcionamiento dichas partes (19, 20, 21) definen, respectivamente, en el cuerpo (1), tres zonas interiores de funcionamiento (19', 20', 21'),
- caracterizado por que el primer extremo de la parte (20) transitoria tiene un área de sección transversal que es menor que el área de sección transversal del segundo extremo.
2. Reactor de plasma según la reivindicación 1, caracterizado por que el área de la sección transversal de la parte (20) transitoria aumenta progresivamente desde su primer hasta su segundo extremo.
3. Reactor de plasma según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dichas partes (19, 20, 21) están solidarizadas entre sí formando una sola pieza.
4. Reactor de plasma según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que su cuerpo (1) hueco está formado por un material dieléctrico seleccionado del grupo que consiste en cuarzo, zafiro, alúmina y combinaciones de estos.
5. Reactor de plasma según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que su cuerpo (1) hueco comprende además una parte (8) de admisión de una mezcla de al menos un gas inerte y al menos un precursor, estando la parte (8) de admisión integrada en la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales o acoplada a la parte (19) de lanzamiento de ondas superficiales a través de conexiones.
6. Reactor de plasma según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende además al menos, una fuente (11) de radiación infrarroja en el exterior de dicho cuerpo (1) hueco del reactor de plasma, estando dispuesta la fuente (11) de radiación infrarroja para irradiar la zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación de dicho cuerpo (1) de reactor.
7. Reactor de plasma según la reivindicación 6, caracterizado por que comprende además, un dispositivo (10) de enfriamiento en el exterior del cuerpo (1) del reactor, en donde el dispositivo (10) de enfriamiento está dispuesto para enfriar, al menos, la zona (20') interior definida por la parte (20) transitoria del referido cuerpo (1) del reactor.
8. Reactor de plasma según la reivindicación 7, caracterizado por que comprende además una fuente de radiación ultravioleta en el exterior del cuerpo (1) hueco del reactor de plasma, dicha fuente de radiación ultravioleta dispuesta para irradiar, al menos, la zona (21') interior definida por la parte (21) de nucleación del referido cuerpo (1) del reactor.

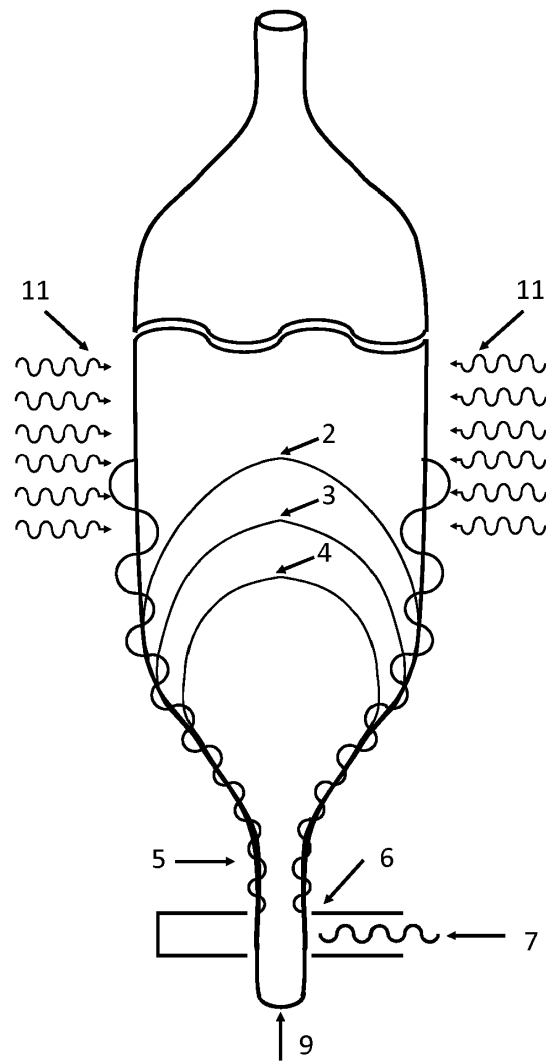


Fig. 1

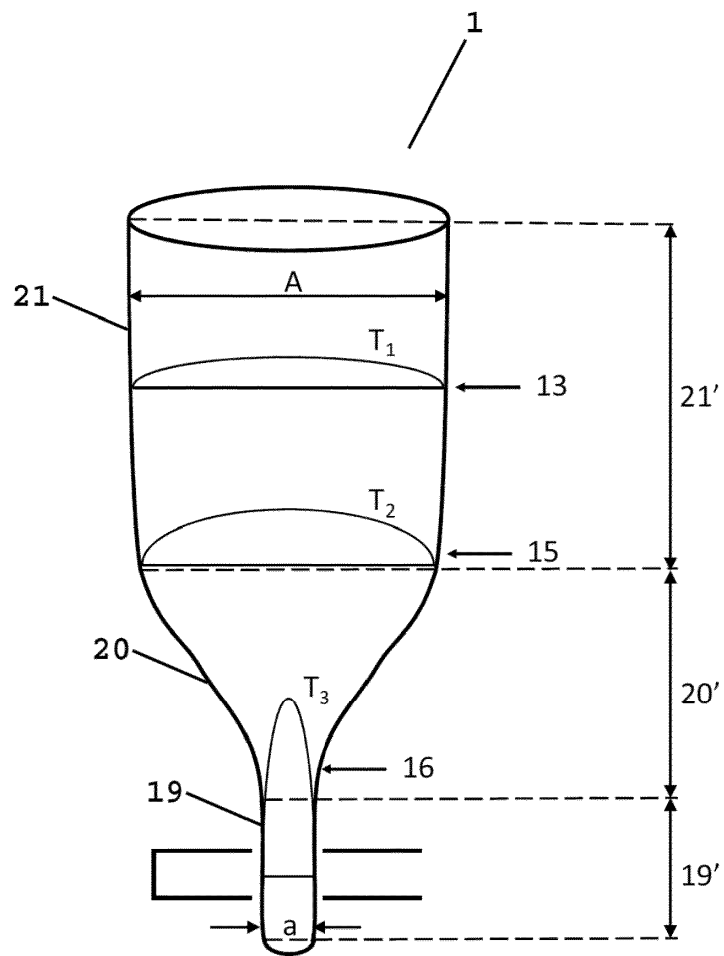


Fig. 2

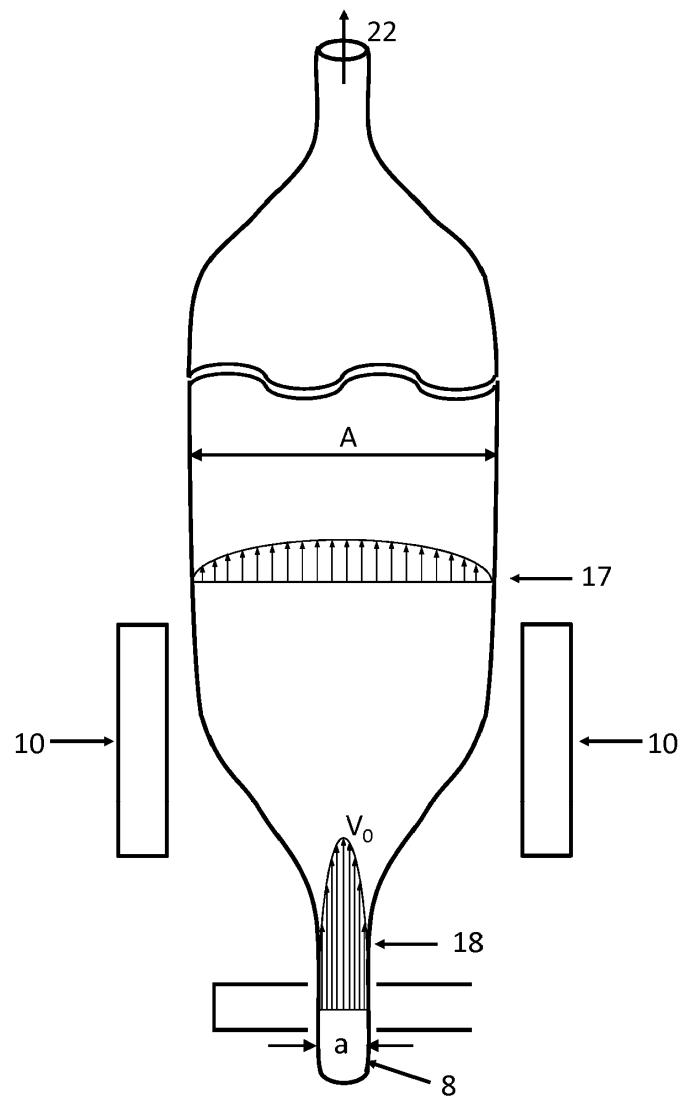


Fig. 3

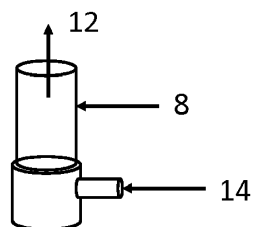


Fig. 4

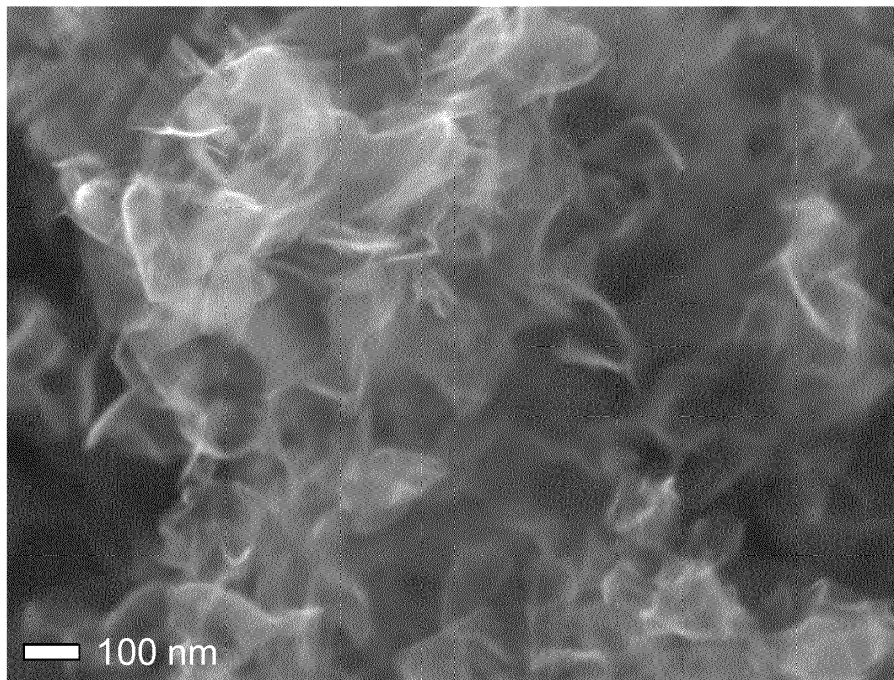


Fig. 5

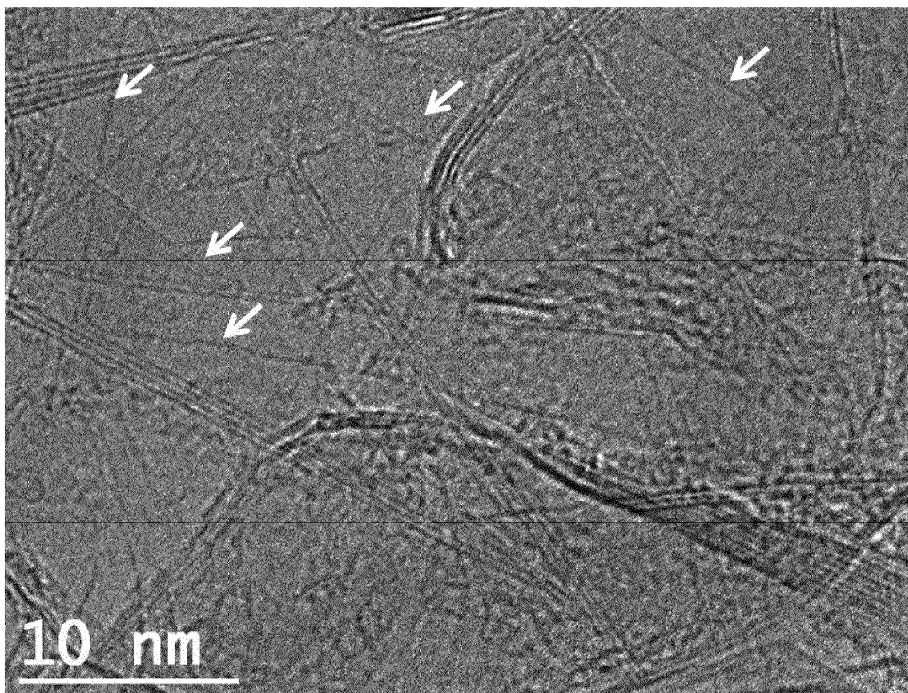


Fig. 6

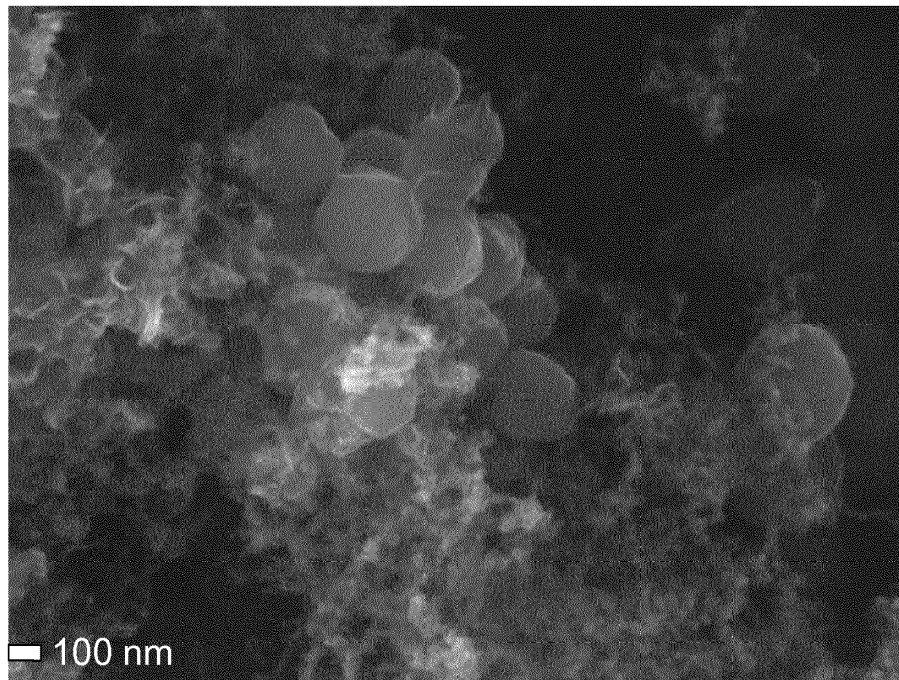


Fig. 7