

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 356**

21 Número de solicitud: 201200100

51 Int. Cl.:  
**C01B 31/02** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **06.02.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**20.06.2012**

71 Solicitante/s:  
**ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES S.A.**  
**Energía Solar, 1**  
**41014 Sevilla, ES**

72 Inventor/es:  
**DELGADO SÁNCHEZ, José María;**  
**SÁNCHEZ-CORTEZÓN, Emilio;**  
**ATIENZAR CORVILLO, Pedro;**  
**PRIMO ARNAU, Ana María y**  
**GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo**

74 Agente/Representante:  
**García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos sobre sustratos no metálicos**

57 Resumen:

La presente invención describe un procedimiento para la preparación de películas de grafeno o de un material grafénico mediante la carbonización de biopolímeros.

El procedimiento comprende las siguientes etapas:

- preparación de una disolución acuosa de un biopolímero no cristalizabile o un derivado de dicho biopolímero al pH adecuado,
- recubrimiento del sustrato con las disolución acuosa de los biopolímero preparada en la etapa anterior mediante inmersión del sustrato en dicha disolución o empleando la técnica de recubrimiento por giro,
- descomposición térmica del biopolímero depositado sobre el sustrato en ausencia de oxígeno a temperaturas inferiores a 1200 °C.

Entre los biopolímeros preferidos en la presente invención se encuentran los polisacáridos tales como el alginato, quitosán, almidón y carragenatos y sus derivados.

Debido a las propiedades del grafeno, los sustratos recubiertos mediante este proceso tienen aplicación en la industria microelectrónica, fotovoltaica, como componentes de células solares, etc.

ES 2 383 356 A1

**PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE GRAFENO Ó  
MATERIALES GRAFÉNICOS SOBRE SUSTRATOS NO METÁLICOS**

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos sobre sustratos no metálicos a partir de biopolímeros, para su aplicación en la industria microelectrónica y fotovoltaica principalmente.

**Estado de la técnica**

10 El grafeno constituye uno de los materiales más atractivos para aplicaciones en microelectrónica debido a sus propiedades conductoras, así como a su transparencia y flexibilidad. La formación de películas de este material recubriendo una superficie o depositada sobre ella puede servir para la preparación de dispositivos optoelectrónicos. Convencionalmente, las películas de grafeno pueden prepararse por deposición de vapor a partir de metano y otros compuestos orgánicos sobre superficies metálicas. Este tipo de  
15 proceso se caracteriza porque se requieren temperaturas superiores a los 1000°C, típicamente 1500°C, y porque la superficie de metal actúa como catalizador promoviendo la descomposición del compuesto orgánico hacia grafeno, un proceso que no tendría lugar en las mismas condiciones sobre una superficie que no fuese metálica.

Una alternativa descrita a la deposición de vapor consiste en el recubrimiento de la  
20 superficie metálica por algún compuesto orgánico y su pirólisis en ausencia de oxígeno para formar grafeno. También este proceso requiere que el tratamiento térmico se lleve a cabo sobre una superficie metálica donde los átomos de metal actúan como agentes plantilla generando los anillos de benceno. El níquel es uno de los metales preferidos para la preparación de grafeno por tratamiento térmico de compuestos orgánicos. Una  
25 vez obtenido el grafeno sobre una superficie, éste se puede transferir a cualquier otra de varias maneras entre las que se incluye el uso de una cinta adhesiva que se adhiere al grafeno y lo elimina del sustrato metálico y lo permite colocar sobre otra superficie ó mediante disolución de la capa metálica por ataque con reactivos químicos con lo que la lámina de grafeno puede pasar a la disolución. De esta manera aunque la formación del  
30 grafeno según el procedimiento descrito en el estado del arte requiere de una superficie metálica, con posterioridad es posible colocar el grafeno en cualquier otro tipo de superficie mediante etapas adicionales.

Estos precedentes requieren necesariamente el empleo de superficies metálicas para la preparación de las capas de grafeno, ya que se necesitan altas temperaturas para la  
35 grafitización del precursor del grafeno. Por ello, estos procedimientos están limitados a

una serie de sustratos donde se sintetiza la película de grafeno y no es aplicable a superficies de vidrio ó de plástico entre otras. Sin embargo, el uso de sustratos metálicos tiene el inconveniente de que no son transparentes y, por tanto, hay que eliminarlos empleando procesos adicionales, costos y requieren tiempo, especialmente si se emplean en industria solar fotovoltaica que requiere sustratos transparentes. Sería de interés el poder preparar capas de grafeno sobre cualquier tipo de superficie para su aplicación directa, por ejemplo en sustratos transparentes para su aplicación en células solares.

En el documento US2011/0033677 se describe un procedimiento para preparar un sustrato grafénico, pudiendo ser el sustrato metálico o no metálico, pero este procedimiento requiere necesariamente la colocación de una capa de catalizador sobre el compuesto precursor del grafeno antes de llevar a cabo la grafitización del mismo.

Dentro de las distintas formas de llevar a cabo la reacción de carbonización/grafitización de precursores de carbón destacan los hornos en atmosfera inerte y ausencia de humedad, otras formas de llevar a cabo la reacción de carbonización/grafitización son los hornos de microondas, etc. La presente invención describe la preparación de este tipo de películas de grafeno o de un material constituido por varias capas de grafeno sobre cualquier sustrato, y más concretamente cualquier sustrato que no sea metálico, de forma que no es necesario transferir la capa de grafeno a otro sustrato más adecuado, prescindiendo de etapas intermedias para eliminar el metal y por consiguiente, el coste del proceso de calentamiento y enfriamiento y tiempo empleado en el proceso de formación de grafeno.

#### **Descripción de la invención**

La presente invención describe un procedimiento para la preparación de películas de grafeno o materiales grafénicos a partir de biopolímeros hidrosolubles capaces de gelificar en agua (formar hidrogeles), sin necesidad de utilizar un catalizador. La capacidad de formar hidrogel implica una compatibilidad con el agua que permiten el recubrimiento conformal de superficies a partir de disoluciones acuosas de viscosidad adecuada. Los biopolímeros presentan una facilidad inesperada para formar películas homogéneas delgadas sobre algún tipo de sustratos sin que aparezcan defectos tales como agujeros ("*pinholes*") ó cortes ("*cracks*") de un espesor uniforme y de manera conformal con la superficie.

Disoluciones acuosas a pH adecuados de biopolímeros y biopolímeros funcionalizados dispuestos sobre una superficie pueden convertirse en grafeno o multicapas de grafeno por calentamiento en ausencia de oxígeno. Una aplicación preferente de esta invención

emplea biopolímeros de tipo polisacárido natural no cristalizable entre los que se encuentran el alginato, quitosán, almidón y los carragenatos de cualquier origen, natural o sintético, así como los derivados de dichos polisacáridos. La diversidad de origen y naturaleza de estos polisacáridos, su contenido en nitrógeno y la facilidad con la que forman derivados son algunas de las ventajas que derivan del empleo de estos biopolímeros. Así pues, es posible funcionalizar estos materiales introduciendo algún otro heteroátomo de una forma simple con lo que el grafeno que resulta se encuentra dopado con ese heteroátomo.

Otros biopolímeros preferentes son de naturaleza proteica tales como gelatinas de origen diverso y colágenos.

Estos biopolímeros no cristalizables y capaces de formar hidrogeles tienen la habilidad de recubrir superficies de manera conformal, reproduciendo fielmente la rugosidad de la superficie del sustrato.

Las superficies o sustratos que se pueden recubrir mediante el proceso descrito en la presente invención pueden ser cuarzos, vidrios, cerámicas, pastas cerámicas, plásticos, etc, y pueden ser transparentes u opacas, rígidas o flexibles, planas o no planas, etc.

El procedimiento para preparar películas de grafeno a partir de biopolímeros sobre sustratos no metálicos comprende las siguientes etapas:

- En primer lugar se disuelve una muestra de un biopolímero o un derivado del biopolímero en agua al pH adecuado. A modo de ejemplo no excluyente, el quitosán se puede disolver en primer lugar en ácido acético concentrado y después una alícuota de esta disolución ácida se diluye con agua miliQ hasta la concentración requerida. El pH de esta disolución de quitosán es ácido. En otro ejemplo de la presente invención se emplea alginato sódico como biopolímero de partida y se disuelve en agua miliQ a la concentración deseada. El valor del pH de esta disolución de alginato es básico.

- En una segunda etapa, la disolución acuosa del biopolímero o de su derivado se emplea para efectuar el recubrimiento del sustrato sobre el que se va a formar el grafeno; dicho sustrato previamente ha sido sometido a un proceso de limpieza adecuado. Esta limpieza puede consistir en el empleo de un surfactante neutro, seguido de enjuagues con agua destilada, secado y un proceso final de ozonización. En el caso de cuarzos y vidrios especiales es conveniente el pretratamiento de los mismos con ácido clorhídrico a fin de aumentar la hidrofilia de las superficies.

Una forma conveniente de depositar la disolución acuosa del biopolímero sobre el sustrato es por inmersión del sustrato en dicha disolución o empleando la técnica de recubrimiento por giro ("*spin coating*"). Controlando la concentración del biopolímero y

otras condiciones de operación tales como la velocidad del giro, es posible controlar el espesor de la capa de biopolímero que se deposita sobre el sustrato. En algunos sustratos, se puede añadir un aditivo o cosolvente para facilitar el proceso de recubrimiento.

- 5 El espesor de las capas depositadas de biopolímero puede variar entre 1 y 1000 nanómetros, preferiblemente de 1 nm.

El recubrimiento efectuado con la disolución de biopolímero presenta muy baja rugosidad y reproduce fielmente los dibujos y modelos que presenta la superficie recubierta. Este hecho es esencial en la presente invención y no podía haber sido predicho en base al estado del arte. Así, cuando se lleva a cabo un recubrimiento de un sustrato de vidrio con una disolución de biopolímeros cristalizables como la sacarosa ó de almidón, la imagen de perfilometría revela la aparición de cristalitas sobre el soporte de vidrio, no consiguiéndose la formación de una película uniforme. Este tipo de compuestos no son utilizables para la obtención de grafeno según el presente procedimiento debido al hecho de que no forman una superficie bidimensional continua. En la presente invención, los biopolímeros utilizados no cristalizan, por lo que forman una película uniforme que recubre al sustrato, evitando así los inconvenientes que generaría utilizar polímeros que cristalizan.

• Una vez formada la capa delgada del biopolímero ó de un derivado adecuado, se puede proceder opcionalmente a su acondicionamiento mediante procesos hidrotermales de manera que se ofrezca la oportunidad a las cadenas del biopolímero de un cierto reordenamiento y reorientación tras una vez se han dispuesto sobre la superficie del sustrato. Este tratamiento hidrotermal consiste en hacer pasar sobre la superficie recubierta un flujo de nitrógeno saturado con vapor de agua a la temperatura de entre 100 y 250 °C durante 30 min a varias horas, preferiblemente hasta 3 horas.

• Finalmente se lleva a cabo una descomposición térmica o carbonización del biopolímero depositado sobre la superficie del sustrato en ausencia de oxígeno (grafitización) a temperaturas inferiores a 1200 °C, preferiblemente entre 400°C y 650°C. Esta temperatura permite usar un amplio rango de sustratos y en particular de vidrios donde, tras el tratamiento térmico, se forma la capa de grafeno. De manera sorpresiva este procedimiento no requiere catalizador y, específicamente, se lleva a cabo sobre sustratos no metálicos. El número de capas de grafeno resultantes varía en función del espesor de la capa de biopolímero, observándose una reducción en el espesor de la película durante el proceso de carbonización de alrededor el 50 %. La etapa de descomposición térmica también puede llevarse a cabo en dos etapas, ambas en

ausencia de oxígeno, la primera a temperatura inferior a 300 °C en presencia de humedad y la segunda a temperatura inferior a 1200 °C sin humedad. Igualmente la primera etapa puede llevarse mediante un sistema de calentamiento que sea diferente de la segunda y así es posible combinar una etapa de calentamiento en horno eléctrico con otra por microondas, entre otras combinaciones.

La descomposición de los biopolímeros da lugar a la generación de carbonos  $sp^2$ , junto con átomos de carbono  $sp^3$  unidos a átomos de oxígeno. En el caso de las películas de grafeno obtenidas por descomposición de quitosán se observa además de la presencia de átomos de C, la presencia de átomos de nitrógeno  $sp^2$  soportando o no carga positiva, tal y como confirman los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS).

Opcionalmente y antes de efectuar el recubrimiento del sustrato con disolución del biopolímero, se puede llevar a cabo la deposición de una capa metálica sobre la superficie del sustrato, teniendo esta capa metálica un espesor inferior a 10 nm, de forma que sea transparente a las radiaciones UV y visibles. Esta fina capa metálica cataliza la etapa de descomposición térmica o grafitización y permite que el conjunto sustrato-grafeno sea transparente.

Al tratarse de una capa metálica transparente puede quedar integrada en la estructura que directamente tendrá aplicaciones en la industria microelectrónica, electrónica, optoelectrónica o fotovoltaica (electrónica en general), sin necesidad de etapas adicionales para eliminar dicha capa.

Si el recubrimiento se lleva a cabo con un biopolímero que contiene heteroátomos ó con un biopolímero que ha sido modificado por funcionalización con heteroátomos, entonces el grafeno resultante de la descomposición química puede presentar dopaje (heteroátomos) en su estructura.

El biopolímero empleado, por ejemplo, alginato amónico, puede someterse previamente a un proceso de dopado de tipo N o bien de tipo P en disolución acuosa, para obtener de esta manera el grafeno dopado tipo N o tipo P.

Cuando el biopolímero es quitosán, la película grafénica formada está dopada con un porcentaje variable de nitrógeno dependiendo del tratamiento y de las condiciones (dopaje tipo N), dado que el quitosán presenta átomos de nitrógeno en su estructura.

El tratamiento previo del biopolímero mediante un proceso de boración con borato sódico en disolución acuosa daría lugar al biopolímero dopado con boro y el grafeno resultante después del tratamiento de descomposición térmica contendría boro (dopaje tipo P).

Una vez formada la primera película de grafeno sobre el sustrato, es posible repetir el procedimiento depositando una segunda capa de biopolímero (puede ser el mismo

polímero o diferente que el utilizado en la primera deposición) que será sometido a un proceso de descomposición térmica o carbonización, de esta forma se pueden formar varias películas de grafeno sobre el sustrato. Si se repite el procedimiento dos veces se formarán dos películas grafénicas, de forma que, dependiendo de los biopolímeros que se utilicen (iguales, distintos, dopados o sin dopar) se obtendrán láminas grafénicas prístinas (sin dopaje), de dopaje similar P-P, N-N o de dopaje distinto P-N y N-P.

La resistencia del grafeno formado siguiendo el procedimiento de la presente invención es de 10-20 ohm/cuadrado cuando se incluye la fina capa metálica y deriva de la habilidad de estos biopolímeros de recubrir superficies de manera conformal con espesores igual o superior a 1 nm y con rugosidades del orden de 1 nm, así como de la tendencia de los biopolímeros a formar materiales grafénicos.

Las capas de grafeno resultante pueden ser caracterizadas por una gran variedad de técnicas espectroscópicas y de imagen. Los espectros Raman obtenidos mediante haz focalizado demuestran la homogeneidad de la capa de grafeno formada para películas de dimensiones  $1 \times 1 \text{ cm}^{-2}$ .

La conductividad eléctrica de las películas de grafeno ó de unas pocas capas de grafeno depende de la naturaleza del sustrato y de la forma de medida. Sobre sustratos de vidrio (sin capa metálica) midiendo mediante un cabezal de cuatro puntas se obtienen medidas entre 500 y 10.000 Ohmios/cuadrado. Estos valores se reducen significativamente cuando las medidas de conductividad se llevan a cabo depositando oro como contactos sobre la capa de grafeno y midiendo la conductividad a través de dichos contactos. Sobre sustratos que incluyen la fina capa metálica y midiendo a través de contactos de oro se determinan resistencias de entre 10-20 ohm/cuadrado Ohmios/cuadrado. En contraste el precursor antes de ser convertido en grafeno se muestra como aislante en cualquier superficie sobre la que se deposite.

#### **Descripción de las figuras**

Para complementar la descripción que antecede, se acompañan a esta memoria descriptiva un juego de figuras donde con carácter meramente ilustrativo y no limitativo se ha representado lo siguiente:

La Figura 1 a) gráfica que mide la espesor (Z) de la capa de grafeno formado a partir de quitosán midiendo con una punta mecánica que escanea la superficie separándose diferentes distancias (X) de la misma, y en b) gráfica que muestra el espesor (Z) de dicha capa de grafeno.

La Figura 2 muestra un espectro de XPS de una muestra representativa de estos materiales grafénicos obtenidos a partir del quitosán. (a) se representa el XPS de

Carbono 1s y (b) el XPS del Nitógeno 1s.

La figura 3 muestra fotografías de espectroscopía electrónica de transmisión de una película de quitosán grafitizado de 10 nm de espesor a diferentes resoluciones. En la figura a) se observa el film de quitosán grafitizado con resolución de 10 nm. La figura b) muestra los bordes del film con mayor resolución (2 nm) donde se pueden distinguir claramente las distintas capas de grafeno. Una mayor resolución da lugar a la figura c) donde se distinguen los hexágonos de carbono característicos de una estructura gráfica.

#### **Realización preferente de la invención**

Para facilitar la comprensión de la invención a continuación de forma ilustrativa y no limitativa, se describen unos ejemplos para la preparación de los recubrimientos de grafeno basados en la presente invención.

Ejemplo 1 *Preparación de un recubrimiento de grafeno por carbonización de alginato amónico sobre una superficie de vidrio.*

Se prepara en primer lugar una disolución de alginato amónico suspendiendo ácido algínico comercial (Sigma, CAS:9005-32-7, referencia A7003-250G, 0.2 g) en 10 ml de H<sub>2</sub>O MilliQ y añadiendo una disolución saturada de NH<sub>4</sub>OH hasta alcanzar un valor constante de pH igual a 8, consiguiendo así la solubilización del polisacárido.

La disolución resultante se filtra sobre un filtro de Nylon y se dispone en un aparato de recubrimiento por giro. Por otra parte, se lava una pieza de vidrio de 1×1 cm<sup>2</sup> exhaustivamente con isopropanol, detergente Alconox y finalmente con agua MilliQ. El vidrio se somete a un ozonizador durante quince minutos antes de colocarse en el aparato de recubrimiento por giro. La formación de la película se lleva a cabo a 2000 rpm durante cincuenta segundos. La película se deja secar y se introduce en un horno donde se calienta a 200 °C durante 2 h bajo corriente de argón saturado con vapor de agua. Transcurrido ese tiempo la grafitización se lleva a cabo por calentamiento gradual a 5 °C hasta 600 °C, manteniendo esta temperatura durante 6 h. La muestra resultante se caracteriza por espectroscopía Raman, realizando varios espectros en puntos igualmente distribuidos a lo largo y ancho de la superficie. Normalización de los espectros revela que la película es homogénea y que corresponde a un material grafénico. El espesor de esta capa se determinó mediante profilometría óptica resultando ser de 1 nm. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X indica que el carbono presente en la muestra corresponde mayoritariamente a carbonos sp<sup>2</sup>. La resistencia de capa del material resultante resulta ser de 3.500 Ohmios/cuadrado

Ejemplo 2. *Preparación de un recubrimiento de grafeno dopado con nitrógeno por carbonización de quitosán.*



Se prepara una disolución acuosa por disolución de quitosán comercial (Aldrich ref. 448869-50G, CAS:9012-76-4) en ácido acético concentrado (56 mg de quitosán en 0.225 ml de ácido acético) seguido de dilución de esta solución acética en agua MilliQ (15 ml). La disolución acuosa resultante se coloca en el depósito de un aparato de recubrimiento por giro y se procede al recubrimiento de una superficie de vidrio como se indicó en el Ejemplo 1. El procedimiento de grafitización seguido para el quitosán es asimismo idéntico al descrito en el ejemplo 1. La muestra de material grafénico obtenido a partir del quitosán muestra espectros de Raman uniformes en toda la superficie e indistinguibles a los registrados para la muestra de grafeno obtenida a partir de alginato. El espectro de XPS revela la presencia de un 7 % de N que se corresponde con N sp<sup>2</sup> y N sp<sup>2</sup> con carga positiva. El espesor de la película fue de 20 nm y la conductividad de la misma fue de 4500 Ohmios/cuadrado.

Ejemplo 3. *Preparación de un recubrimiento de grafeno a partir de quitosán sobre una superficie de vidrio sobre el que se ha depositado una capa nanométrica de metal níquel.*

La preparación del sustrato de vidrio con una capa nanométrica de níquel se lleva a cabo con anterioridad a la deposición de la capa de quitosán en una cámara de deposición de vapor del metal por sublimación operando a una temperatura de 1500 °C y un vacío de 10<sup>-5</sup> mbar. El espesor de la capa de níquel se controla mediante el tiempo de deposición del vapor y resulta ser de 5 nm. El soporte de vidrio recubierto con níquel presenta una transparencia superior al 90 %.

Sobre este soporte transparente se deposita una película fina de quitosán operando con una disolución tal como la descrita en el ejemplo 2 y empleando un aparato de recubrimiento por giro operando a 3000 rpm. El espesor de la película quitosán resultante es de 2 nm y su conductividad elevada y en todo caso mayor que 1 megaohmio/cuadrado.

El sustrato con las capas nanométricas de níquel y quitosán se somete a carbonización como se describe en el ejemplo 2. De esta manera se pueden obtener películas de grafeno sobre un sustrato transparente con una elevada conductividad sin necesidad de proceder a una etapa de transferencia de grafeno de una superficie a otra. Los valores de resistencia de capa obtenidos son 10-20 Ohmios/cuadro.

Ejemplo 4. *Preparación de un recubrimiento de grafeno a partir de quitosán sobre una superficie de vidrio mediante calentamiento por microondas.*

Para la realización de este ejemplo se prepara una disolución de quitosán como la que se indica en el ejemplo 2 y se procede a un recubrimiento de un sustrato limpio de vidrio de acuerdo con el procedimiento igualmente descrito en el ejemplo 2. La diferencia con el

ejemplo 2 es el método de carbonización.

La película de quitosán se trata a 200 °C durante 2h a fin de iniciar una transformación del quitosán derivada de su deshidratación parcial. Seguidamente, el material a carbonizar se transfiere a un horno de microondas y se calienta a una potencia de 1000 W durante 20 min en atmosfera inerte.

Ejemplo 5. *Preparación de un recubrimiento de grafeno dopado con boro a partir de un derivado boronado de alginato amónico.*

El procedimiento de este ejemplo es idéntico al descrito en el ejemplo 1, pero empleando un derivado boronado del alginato en lugar de una muestra comercial. Este derivado se prepara con anterioridad por reacción de una disolución (5 ml) de alginato sódico (10 mg) con borato sódico (1 mg) a temperatura ambiente durante 2 h. Transcurrido este tiempo se procede a la preparación del recubrimiento mediante el aparato de recubrimiento por giro, seguido de carbonización a una temperatura de 600°C. Análisis mediante EDX por microscopía revela la presencia de boro como agente dopante del grafeno en un porcentaje. La conductividad de la película dopada es de 250 kiloohmios/cuadrado.

Ejemplo 6. *Preparación de un recubrimiento de grafeno multicapa cada una con un heteroátomo diferente.*

El presente ejemplo consiste en la preparación de un recubrimiento que contiene dos capas de grafeno cada una con un heteroátomo diferente. Para ello se procede en primer lugar a la realización del ejemplo 3. A continuación sobre la superficie resultante que ya contiene una película de grafeno dispuesta sobre un vidrio transparente con una película de níquel se dispone una capa de alginato amónico boronado preparado como se describe en el ejemplo 5 y se procede a su grafitización por tratamiento térmico. El resultado final es un sustrato sobre el que se encuentra depositado una fina capa de níquel de 10 nm de espesor y dos capas de grafeno, la primera de las cuales contiene nitrógeno en su composición y la segunda boro.

Ejemplo 7. *Preparación de grafeno sobre cuarzo a partir de almidón.*

Antes de proceder al recubrimiento por giro y depositar la capa nanométrica de almidón se procede a sumergir la pieza cuadrada de cuarzo de 2X2 cm<sup>2</sup> en una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0.5 M. Este tratamiento se prolonga durante una semana a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo la pieza de cuarzo se recupera, se lava con agua MilliQ y se somete a ozonización.

A continuación se dispone sobre la superficie mediante la técnica de recubrimiento por giro a una velocidad de 2000 rpm una película delgada de almidón comercial de origen natural que se ha disuelto en agua MilliQ (100 mg/L).

La superficie se deja secar en un ambiente limpio y se trata térmicamente a 250 °C durante 1 h bajo un flujo constante de nitrógeno saturado con vapor de agua. Transcurrido ese tiempo, la capa de almidón se grafitiza a 850 °C durante 5 h bajo atmósfera de nitrógeno, por calentamiento gradual a 10 °C/min desde 250 °C hasta 850 °C. El material resultante muestra una conductividad de 1100 Ohmios/cuadrado.

*Ejemplo 8: Preparación de una cerámica con recubrimiento de grafeno por carbonización de una capa de alginato amónico depositada sobre precursor cerámico prensado.*

Sobre un elemento de precursor cerámico prensado de dimensiones de baldosa y antes de introducir en un horno se deposita una capa de una disolución de alginato amónico preparada como se indica en el ejemplo 1. La deposición se lleva a cabo convenientemente haciendo pasar en una cinta transportadora a una velocidad de 500 cm por minuto una cortina de la disolución conteniendo alginato amónico. Seguidamente el elemento cerámico se introduce en un horno de cocción habitual en instalaciones cerámicas y el prensado conteniendo la capa de alginato. Se calienta a temperatura de 1200 °C durante 1 h en ausencia total de oxígeno. Datos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y Raman indican la presencia del grafeno en la superficie del elemento cerámico tras la cocción. La resistencia de la superficie fue de 1.500 Ohmios/cuadrado.

**Reivindicaciones**

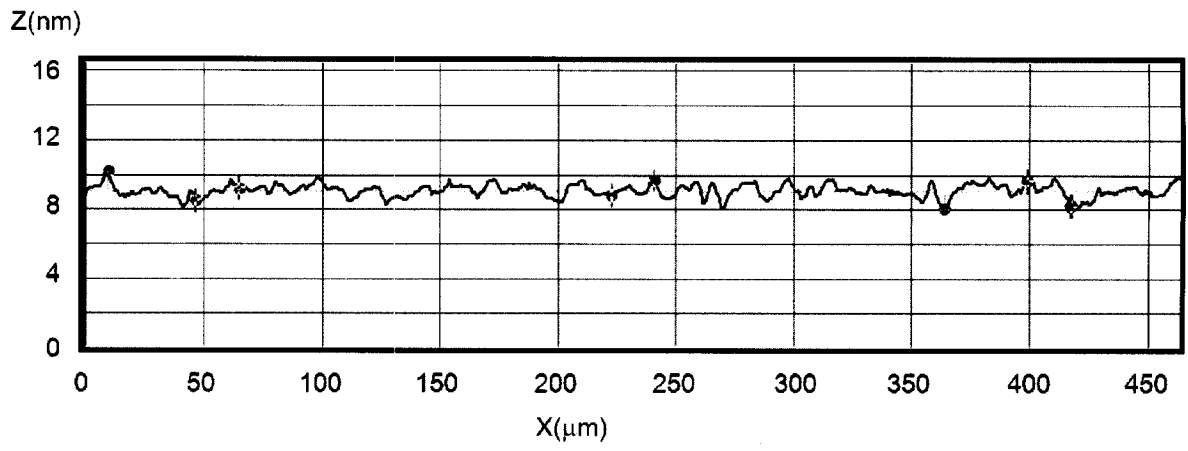
1. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos sobre sustratos no metálicos que comprende las siguientes etapas:
  - 5 - preparación de una disolución acuosa de un biopolímero hidrosoluble no cristizable capaz de formar hidrogeles, o un derivado de dicho biopolímero al pH adecuado,
  - recubrimiento del sustrato con la disolución acuosa del biopolímero preparada en la etapa anterior,
  - 10 - descomposición térmica del biopolímero depositado sobre el sustrato en ausencia de oxígeno a temperaturas iguales o inferiores a 1200 °C.
2. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 caracterizado porque el recubrimiento del sustrato con la disolución acuosa del biopolímero se lleva a cabo mediante inmersión del sustrato en
  - 15 dicha disolución o empleando la técnica de recubrimiento por giro ("*spin coating*").
3. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 2 caracterizado porque una vez recubierto el sustrato con la disolución acuosa del biopolímero o del derivado del biopolímero se procede a su acondicionamiento mediante un proceso hidrotermal consistente en someter la
  - 20 superficie recubierta a un flujo de nitrógeno saturado con vapor de agua a la temperatura de entre 100 y 250 °C por un tiempo entre 30 min y 3 h.
4. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 2 donde e biopolímero es un alginato de cualquier origen o un derivado del alginato.
- 25 5. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 4 donde el biopolímero es un alginato amónico.
6. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 4 donde el biopolímero es un alginato amónico que ha sido sometido previamente a un proceso de dopado de tipo N en disolución acuosa,
  - 30 resultando en una película de grafeno ó materiales grafénicos dopada con nitrógenos sp<sup>2</sup> y/o nitrógenos sp<sup>2</sup> con carga positiva.
7. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 4 donde el biopolímero es un alginato amónico que ha sido sometido previamente a un proceso de dopado de tipo P en disolución acuosa,
  - 35 resultando en una película de grafeno ó materiales grafénicos dopada de tipo P.

8. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 7 donde el biopolímero es un alginato amónico sometido a un proceso de boración (dopado de tipo P ) con borato sódico en disolución acuosa.
- 5 9. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde el biopolímero es quitosán de cualquier origen, dando lugar a una película de grafeno ó material grafénico dopada con nitrógeno.
10. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde el biopolímero es un carragenato de cualquier origen.
11. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde el biopolímero es un almidón de origen natural.
- 10 12. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde el sustrato no metálico es cuarzo, vidrio, cerámica, pasta cerámica o plástico.
13. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde la descomposición térmica del biopolímero se efectúa a una temperatura entre 400°C y 650°C.
- 15 14. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde el tratamiento térmico es llevado a cabo en dos etapas, ambas en ausencia de oxígeno, la primera etapa a temperatura inferior a 300 °C en presencia de humedad y la segunda etapa a temperatura inferior a 650 °C.
- 20 15. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 caracterizado porque incluye una etapa adicional antes de la efectuar el recubrimiento del sustrato con disolución del biopolímero consistente en la deposición de una capa metálica de espesor inferior a 10 nm sobre la superficie del sustrato.
- 25 16. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde el espesor de la película de disolución de biopolímero depositada tiene un espesor de 1 a 1000 nm, dependiendo de la concentración del biopolímero en la disolución.
- 30 17. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde, una vez formada la primera capa de grafeno o material grafénico, se procede al recubrimiento con una segunda capa de disolución de biopolímero o derivado de biopolímero que se somete a un segundo tratamiento de descomposición térmica.
- 35 18. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos

según reivindicación 17 donde las dos capas grafénicas formadas son capas grafénicas prístinas (sin dopaje), o dopaje similar P-P o N-N, o de dopaje distinto P-N o N-P, dependiendo de los biopolímeros o derivados de biopolímeros utilizados para la formación de cada capa grafénica.

- 5 19. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde la superficie es cuarzo y la descomposición térmica del biopolímero se lleva a cabo a 850 °C.
20. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 1 o 3 donde la superficie es una pasta cerámica y la  
10 descomposición térmica del biopolímero se lleva a temperaturas de 1200 °C.
21. Procedimiento para la preparación de películas de grafeno ó materiales grafénicos según reivindicación 9 donde se ha utilizado quitosán, resultando en una película de grafeno ó materiales grafénicos dopada con nitrógenos sp<sup>2</sup> y/o nitrógenos sp<sup>2</sup> con carga positiva.
- 15 22. Sustrato grafénico preparado mediante el procedimiento descrito en la reivindicación 1 o 3 caracterizado porque comprende una capa de sustrato no metálico seleccionado del grupo que comprende cuarzo, vidrio, cerámica, pasta cerámica, y plástico, y una o varias capas de grafeno con una resistencia de 500 a 10000 Ohmios/cuadrado.
- 20 23. Sustrato grafénico según reivindicación 22 caracterizado porque incluye una capa metálica de espesor inferior a 10 nm entre el sustrato y la capa de grafeno cuya resistencia de capa es de 10-20 Ohmios/cuadrado.

a)



b)

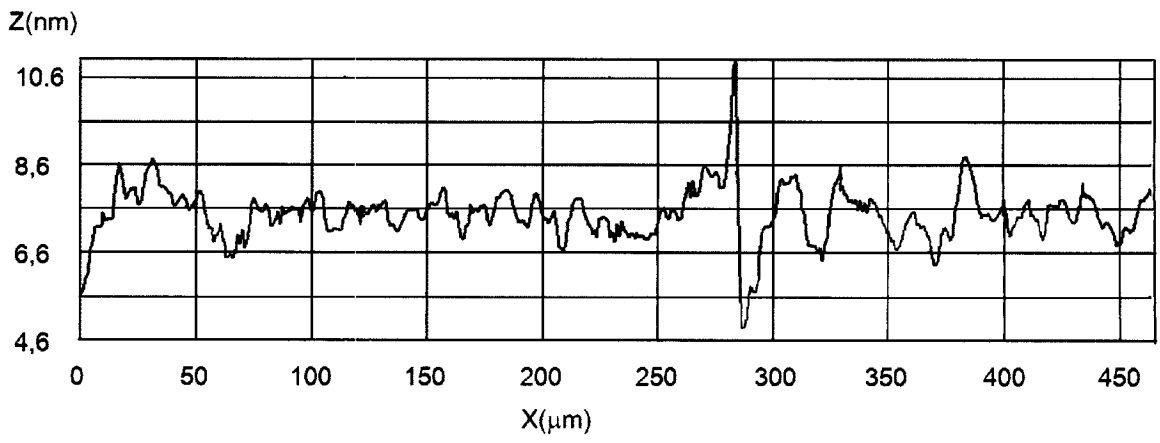
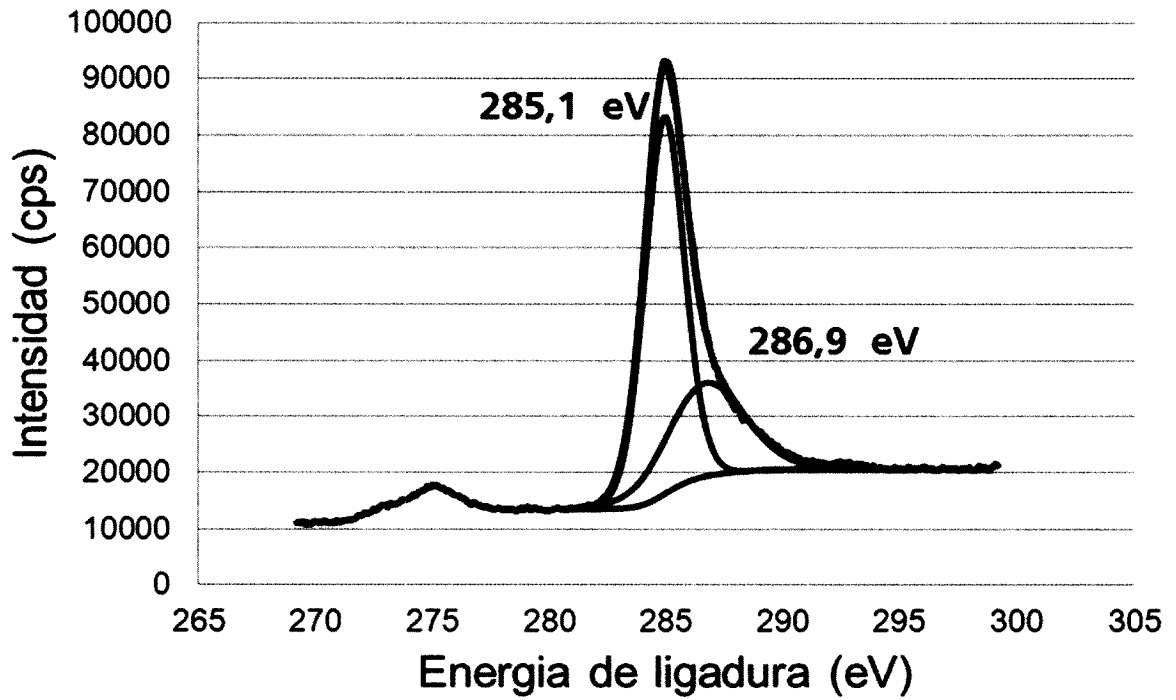


FIGURA 1

a)



b)

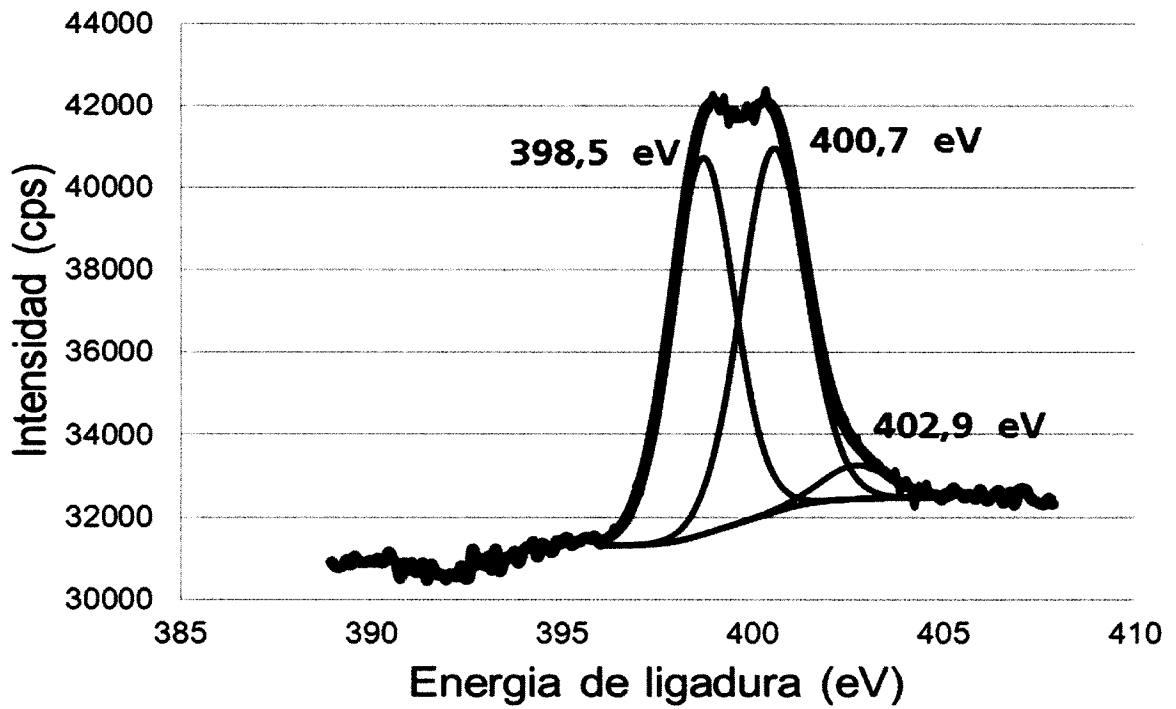


FIGURA 2



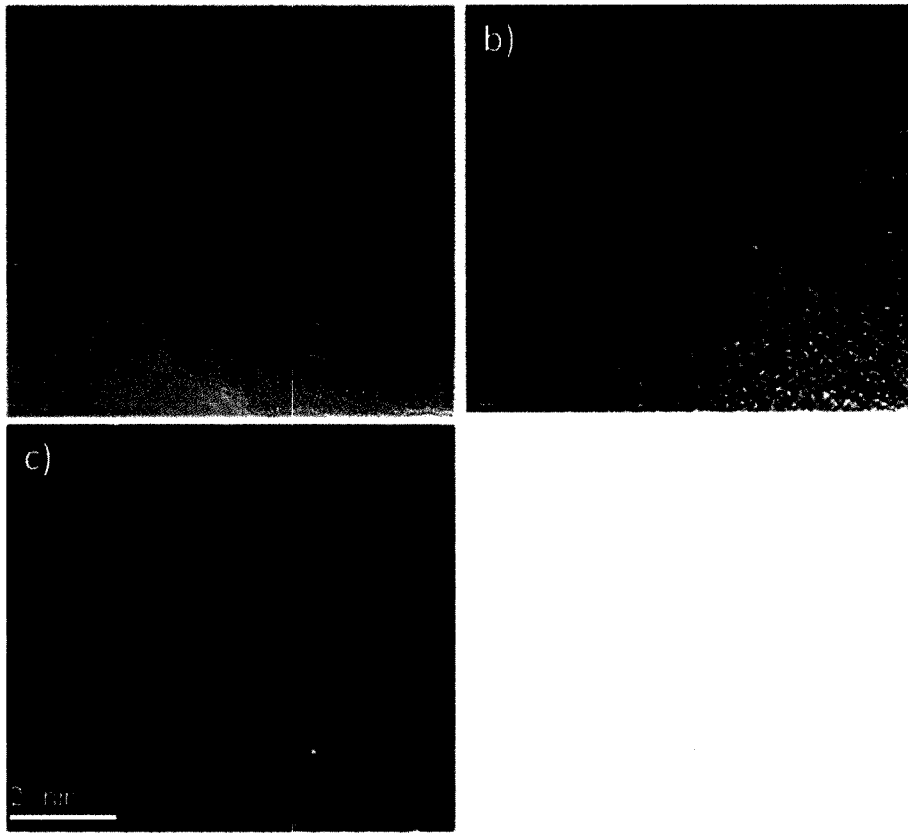


FIGURA 3



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201200100

②② Fecha de presentación de la solicitud: 06.02.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B31/02** (2006.01)  
**B82Y30/00** (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EDUARDO RUIZ-HITZKY ET AL. "Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparations and Applications" ADVANCED MATERIALS 2011 Vol.23 páginas 5250-5255; apartado 2, 3.	1,2
A	GEORGE TING-KUO FEY ET AL. "Synthesis and characterization of pyrolyzed sugar carbons under nitrogen or argon atmospheres as anode materials for lithium -ion batteries" Materials Chemistry and Physics 2002 Vol.73 páginas 37-46; apartados 1,2.	1-23
A	GOMEZ-AVILES. A. ET AL. "Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites" Applied Clay Science 2009 Vol.47 páginas 203-211; apartado 2.	1-23

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
04.06.2012

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.06.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 3-23	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 3-23	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EDUARDO RUIZ-HITZKY ET AL. "Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparations and Applications" ADVANCED MATERIALS 2011 Vol.23 páginas 5250-5255; apartado 2, 3.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de películas de grafeno sobre sustratos no metálicos a partir de un biopolímero y el sustrato grafénico resultante de dicho procedimiento.

El documento D01 describe la preparación y las distintas aplicaciones del grafeno obtenido a partir de fuentes naturales. En concreto, describe la obtención de grafeno a partir de azúcar sobre un sustrato de sepiolita a una temperatura moderada inferior a 800°C en un flujo de gas inerte. A su vez, contempla el uso de alginato para la preparación de materiales carbonosos y su aplicación en supercondensadores, así como el uso de azúcar, gelatina y un biopolímero derivado del colágeno para producir grafeno dopado con nitrógeno (apartados 2,3).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1 y 2 son conocidas del documento D01. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones 1 y 2 carece de novedad (Artículo 6.1 de la L.P.) La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 3-23 y los documentos citados radica en que ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento para la preparación de películas de grafeno sobre sustratos no metálicos en las condiciones experimentales que se recogen en las reivindicaciones 3-21 ni sustratos grafénicos con las características de las reivindicaciones 22 y 23. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 3-23 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.