

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 462**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C01B 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2011 E 11382044 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2489632**

54 Título: **Proceso para obtener nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.07.2015

73 Titular/es:

GRUPO ANTOLÍN-INGENIERÍA, S.A. (100.0%)
Crta. Madrid-Irún, km. 244, 8
09007 Burgos, ES

72 Inventor/es:

MERINO SÁNCHEZ, CÉSAR;
MARTÍN GULLÓN, IGNACIO;
VARELA RIZO, HELENA y
MERINO AMAYUELAS, MARÍA DEL PILAR

74 Agente/Representante:

CAPITAN GARCÍA, Nuria

ES 2 540 462 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

Proceso para obtener nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno

5 Objeto de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno.

10 Caracteriza la invención un procedimiento para la obtención de nanoplaquetas de óxido de grafeno que comprende una primera fase que permite la obtención de un material intermedio utilizado para la posterior obtención de nanoplaquetas de óxido de grafeno, donde dicho material intermedio obtenido consiste en nanofilamentos de carbono cuya estructura comprende una cinta continua de material grafitico con un apilamiento de un número reducido de capas de grafeno, enrolladas en espiral entorno y a lo largo del eje principal de dichos nanofilamentos.

15 Caracteriza la invención un procedimiento de obtención de nanoplaquetas de óxido de grafeno que comprende una segunda fase donde los nanofilamentos obtenidos en la primera fase se someten a un proceso a alta temperatura para la purificación, deshidrogenación, desfuncionalización y cristalización de dichos nanofilamentos de carbono.

20 Antecedentes de la Invención

El grafeno es un material con una estructura laminar monoatómica, compuesta por átomos de carbono ordenados en una red cristalina en forma de panal de abeja mediante enlaces carbono-carbono covalentes que se formarían a partir de la superposición de los híbridos sp^2 de los carbonos enlazados.

El grafeno por tanto es un material cristalino bidimensional, cuyas propiedades electrónicas son singulares con respecto a las correspondientes a los apilamientos de muchas de estas capas como ocurre en el caso del grafito.

30 En el caso de apilamientos de hasta 10 capas, las propiedades electrónicas del material son lo suficientemente interesantes y singulares desde el punto de vista industrial. En particular, en apilamientos de menos de seis capas de grafeno se observa un comportamiento claramente semimetálico, en contraste con apilamientos de más capas para las que dicho comportamiento se atenúa sensiblemente, de forma que para once capas o más, dichas propiedades electrónicas cambian de forma significativa asemejándose rápidamente a las del grafito a medida que el número de capas aumenta.

40 En la práctica, el uso del grafeno para aplicaciones industriales se realizará en forma de láminas hasta diez capas de grafeno, admitiéndose el uso del término grafeno cuando el número de capas a piladas sea inferior a once, y en particular para apilamientos de menos de seis capas.

El grafeno en estado libre fue obtenido por primera vez en 2004 mediante exfoliación micromecánica de grafito mediante la utilización de una cinta adhesiva denominada cinta "scotch".

45 El método consiste en separar capas individuales de grafeno a partir de un cristal de grafito, donde el grafito está compuesto por un gran número de capas de grafeno superpuestas, mediante la utilización de una cinta adhesiva.

50 Además de éste, se conocen otros métodos para la síntesis de grafeno, por ejemplo la deposición química en fase vapor (CVD). Mediante este método, el grafeno crece vía deposición química en fase vapor de hidrocarburos depositados sobre un sustrato metálico.

Estas técnicas descritas para la síntesis del grafeno se llevan a cabo a pequeña escala para la obtención de pequeñas cantidades, por ejemplo para su uso en laboratorios.

55 Actualmente, para la producción de grandes cantidades de grafeno, por ejemplo para su uso industrial, se utilizan métodos químicos con posterior exfoliación mediante procesos térmicos o mediante ultrasonidos.

60 Estos métodos químicos para la obtención de grafeno utilizan como material de partida grafito y comienzan con la oxidación del mismo para la obtención de óxido de grafito.

El método más extendido para la obtención de óxido de grafito consiste en la utilización de grafito natural como material de partida, donde se lleva a cabo una etapa de intercalado de oxisales en medio de ácidos fuertes que, en presencia de aire, se descomponen, obteniéndose un compuesto sólido intermedio denominado óxido de grafito (GO).

65

Entre ellos destacan el de Brodie de 1860 (KClO₃ en HNO₃), el de Staudenmeier de 1898 (KClO₃ en H₂SO₄) y el de Hummers y Offemann de 1956 (KMnO₄ en H₂SO₄).

5 En el óxido de grafito, las láminas gráficas se corrugan debido a la alta oxidación (epóxidos, hidróxilos, carboxílicos), separando las láminas, al menos, al doble de distancia, haciendo más fácil la posterior exfoliación.

10 Con el objeto de obtener grafeno a partir de óxido de grafito, donde el óxido de grafito se encuentra formado por la superposición de cientos de capas de óxido de grafito, se han propuesto variantes al proceso de exfoliación del óxido de grafito para la obtención de capas monoatómicas o en su defecto de un número reducido de capas, siendo del mayor interés el proceso de exfoliación en vía líquida mediante ultrasonidos, obteniendo óxido de grafeno en suspensión.

15 De esta forma, se obtienen planos individuales y libres en suspensión, debido a las interacciones electrostáticas entre las funcionalidades oxigenadas y el disolvente.

Durante los dos últimos años, se han demostrado las ventajas de la síntesis del grafeno a partir de nanotubos de carbono, los cuales presentan un número menor de capas apiladas de grafeno que el grafito, proporcionando así un material que presenta una mayor calidad.

20 En esta línea, Kosynkin et al., partiendo de nanotubos de carbono como material de partida para la obtención de nanocintas de grafeno (graphene nano-ribbons), presentan un nuevo proceso de oxidación basado en el tradicional proceso de Hummers y Offemann.

25 Este proceso consiste en un proceso de oxidación química, basado en el método de Hummers y Offemann para producir nanocintas de grafeno por corte longitudinal y desenrollamiento de las capas que constituyen los nanotubos de carbono, donde dichos nanotubos de carbono que pueden ser multicapa, bicapa o monocapa.

30 Para ilustrar este proceso de fabricación de nanocintas de grafeno, se conoce el documento de patente WO201022164.

Las nanocintas de grafeno consisten en una banda de grafeno con una elevada relación de aspecto donde el ratio es mayor de 50. Normalmente estas nanocintas pueden alcanzar una longitud de 10nm a 105nm y una anchura de 5nm a 104nm como máximo.

35 Por otro lado, estas nanocintas presentan a escala atómica bordes muy irregulares, de forma que éstos no presentan una configuración poligonal.

La patente EP1990449 describe un proceso que comprende las siguientes etapas:

40 a) dosificación de un hidrocarburo, un compuesto de níquel, un compuesto de azufre y un vehículo gaseoso,

b) colocación de los compuestos dosificados dentro de un horno con una temperatura de trabajo de entre 900 °C y 1250 °C, donde se produce un proceso de depósito químico en fase de vapor de acuerdo con el procedimiento de catalizador flotante,

45 c) obtención de nanofilamentos de carbono, de los que su estructura comprende una cinta gráfica continua en la que dicha cinta comprende un apilamiento de unas pocas capas de grafeno, enrolladas en espiral alrededor y a lo largo del eje principal del nanofilamento.

La patente WO2009151659 divulga un proceso para exfoliar nanocintas de grafeno y cortarlas en cintas estrechas más cortas intercalando átomos o moléculas (Li, K, H₂SO₄, FeCl₃, Br₂, etc.). Este documento sólo indica la posibilidad posterior de exfoliar las nanocintas de grafeno en láminas de grafeno individuales sin una sugerencia concreta.

50 La patente JPH0492806 describe la preparación de polvo fino de grafito por oxidación de fibras de carbono similares a cintas con una solución de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico concentrado a una temperatura de ≥ 30 °C. A continuación, las fibras resultantes se filtran, se lavan y se tratan a una temperatura de ≥ 600 °C y se desintegran para obtener polvo fino de carbono.

55 El objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para la obtención de nanoplaquetas óxido de grafeno con una buena calidad, y en una cantidad suficiente para permitir su uso a una escala industrial.

60 Descripción de la Invención

A la vista de lo anteriormente enunciado, la presente invención se refiere un procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno, dicho método comprendiendo las siguientes etapas:

65 a) Dosificación de al menos los siguientes compuestos:
i. Un hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos,

- ii. Un compuesto de níquel y un compuesto de azufre para la generación de partículas catalíticas,
 iii. Un gas de transporte,
- 5 b) Introducción de los compuestos dosificados enumerados en la etapa a) en un horno cuya temperatura de trabajo se sitúa entre los 900°C y los 1500°C donde se lleva a cabo un procedimiento de deposición química en fase vapor aplicando la técnica de catalizador flotante,
- 10 c) Obtención de un material intermedio que comprende nanofilamentos de carbono cuya estructura comprende una cinta continua de material grafitico donde dicha cinta dispone de un apilamiento de menos de once capas de grafeno enrolladas en espiral entorno y a lo largo del eje principal de dichos nano-filamentos,
- 15 d) Tratamiento térmico de los nanofilamentos de carbono obtenidos en la etapa c) mediante su exposición a una temperatura comprendida entre 1500°C y 3000°C, en una atmósfera inerte, para la purificación, la deshidrogenación, la des-funcionalización y la cristalización de dichos nanofilamentos con una estructura modificada en la que el número de enlaces carbono-carbono queda incrementado con respecto al número de dichos enlaces presentes en los nanofilamentos de carbono obtenidos en la etapa c),
- 20 e) Ataque químico que comprende una fase de oxidación en fase líquida de los nanofilamentos de carbono tratados en la etapa d) provocando el fraccionamiento e iniciando la exfoliación de las capas de grafeno que los componen en donde,
- la oxidación en fase líquida se lleva a cabo en un medio deshidratado,
 - la oxidación en fase líquida de la etapa e) está precedida de una fase de intercalado de las capas de grafeno y dicho intercalado se lleva a cabo en un medio ácido,
- 25 f) Finalización del proceso de exfoliación de los nanofilamentos de carbono mediante un proceso físico para la obtención de nanoplaquetas de óxido de grafeno con las siguientes características:
- geometría poligonal,
 - un número de capas de grafeno apiladas inferior a seis capas,
 - Una longitud máxima comprendida en un intervalo entre de 0,1 μm y 50μm.
- 30 Se entenderá como longitud máxima de la nanoplaqueta, la máxima longitud que puede alcanzar la longitud mayor de la nanoplaqueta de óxido de grafeno.
- En adelante, término poligonal se utilizará para designar una forma cuyo contorno está limitado por aristas rectas claramente definidas.
- 35 La calidad de las nanoplaquetas de óxido grafeno está directamente relacionada con el número de capas apiladas de material grafitico que lo forman, con la regularidad de su estructura, y con el tamaño de las nanoplaquetas óxido de grafeno obtenidos.
- 40 Con respecto al número de capas, tenemos una relación inversamente proporcional con la calidad de las mismas de modo que, cuanto menor sea el número de capas, mayor será la calidad del producto obtenido debido a que las propiedades de éste se aproximan más a las del grafeno puro, o grafeno de una sola capa.
- 45 Con respecto a la regularidad de su estructura tenemos una relación directamente proporcional con la calidad, de modo que, cuanto más regular sea la estructura de las nanoplaquetas óxido de grafeno obtenidas, mayor es su cristalinidad y por tanto mejor será su comportamiento en las aplicaciones posteriores de las mismas.
- 50 Finalmente, en relación al tamaño de las nano-plaquetas óxido de grafeno, también tenemos una relación directa, de forma que las nanoplaquetas de mayor tamaño son las consideradas de mayor calidad puesto que favorecen su posterior manipulación y aplicación, favoreciendo de esta forma la calidad de los productos obtenidos a partir de éstas.
- 55 Si a estas características, que definen un material de calidad, le sumamos la capacidad de obtenerlo a una escala industrial, tendremos grafeno de alta calidad y apto para ser utilizado en masa en un gran número de aplicaciones.
- Una vez definido el término calidad asociado a las grafeno, a continuación se relacionan cada una de estas características con el procedimiento de la invención.
- 60 Dicho procedimiento se puede dividir en dos grandes fases diferenciadas, una primera fase del procedimiento, en la que obtenemos un material intermedio para la posterior obtención de las nanoplaquetas de óxido de grafeno y una segunda fase en la que se obtienen las nanoplaquetas de óxido de grafeno propiamente dichas.
- 65 La primera fase del procedimiento está formada por un conjunto de etapas que tienen como resultado un material intermedio consistente en unos nanofilamentos de carbono que disponen de una estructura formada por un

número reducido de capas de grafeno, en particular nanofilamentos de carbono que comprenden un número inferior a once capas de grafeno apiladas.

5 Por tanto, para la obtención de las nanoplaquetas de óxido de grafeno se parte de un material con un reducido número de capas de grafeno formando su estructura, y por tanto el número de capas de las nanoplaquetas de óxido de grafeno obtenidas en la segunda fase del procedimiento también será necesariamente reducido.

10 Como se ha explicado más arriba, una de las características que definen la calidad de las nanoplaquetas óxido de grafeno, es un número de capas reducido. Este número de capas está directamente relacionado con la calidad de las nanoplaquetas de óxido de grafeno obtenidas así como sus propiedades físicas, por tanto y como las nanoplaquetas de óxido de grafeno obtenidas en el procedimiento de la invención tienen un número reducido de capas, es un producto de calidad.

15 Por tanto, los nanofilamentos de carbono con esta peculiar estructura constituyen un material de partida mucho más atractivo para la producción de óxido de grafeno que otros materiales como el grafito, formado por cientos de capas de grafeno o los nanotubos de carbono multicapa, cuya baja accesibilidad entre capas los hace mucho menos reactivos que los nanofilamentos de carbono cuya estructura comprende una cinta continua de material grafitico con un apilamiento de un número reducido de capas de grafeno enrolladas en espiral entorno y a lo largo de su eje principal.

20 La segunda fase del procedimiento comienza con un tratamiento térmico aplicado sobre los nanofilamentos de carbono obtenidos en la primera fase del procedimiento, para la purificación, deshidrogenación, desfuncionalización y cristalización de los mismos, dando como resultado un material modificado cuya estructura es altamente cristalina.

25 De esta forma, por un lado se produce la purificación de los nanofilamentos de carbono, eliminando entre otras impurezas los hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros compuestos no deseados presentes en los nanofilamentos de carbono obtenidos en la etapa c), y por otro lado produciendo un aumento de la cristalinidad de su estructura como consecuencia de los procesos de desfuncionalización y deshidrogenación.

30 Por tanto, y por el efecto de estos procesos originados mediante la exposición de los nanofilamentos a un tratamiento de temperatura, se obtiene una estructura modificada de los mismos en la que el número de enlaces carbono-carbono se ha incrementado.

35 Esta estructura altamente cristalina de los nanofilamentos de carbono una vez sometidos al tratamiento térmico de la etapa d), incrementa su estabilidad, de forma que el ataque llevado a cabo sobre los mismos para la obtención de nanoplaquetas de carbono, se realiza de una forma más ordenada y controlada, provocando de esta forma unas nanoplaquetas de óxido de grafeno con una estructura regular y con una forma poligonal claramente definida.

40 Como se ha definido más arriba, otra de las características que definen grafeno de calidad es la regularidad de su estructura. Por tanto, y puesto que las nanoplaquetas de óxido de grafeno obtenidas en el procedimiento de la invención presentan una estructura regular y con una geometría poligonal donde los lados forman aristas rectas claramente definidas, tenemos un producto de calidad.

45 Por otro lado, dicho tratamiento térmico provoca la formación de "loops" o uniones entre los bordes libres de capas próximas de grafeno de los nanofilamentos de carbono. En adelante, se entenderá por capas próximas, aquellas que bien son contiguas, o bien aquellas entre las que se interpongan ocho capas monoatómicas de grafeno o menos.

50 Este fenómeno se produce como consecuencia de la deshidrogenación y la desfuncionalización de dichos bordes libres.

55 De esta forma, una vez eliminados los grupos funcionales y los átomos de hidrógeno de dichos bordes libres, los átomos de carbono presentes en los mismos, tienden a unirse con los átomos de carbono situados en una capa de grafeno próxima alcanzando un estado más estable.

60 Parte de las uniones entre dos capas de grafeno próximas formadas por estos "loops" constituidos en la etapa de tratamiento térmico de los nanofilamentos de carbono, no son destruidas durante las etapas posteriores de ataque químico de los nanofilamentos de carbono y finalización del proceso de exfoliación.

65 Parte de las capas de grafeno permanecen unidas a través de los "loops" que no han sido destruidos dando como resultado un tamaño de nanoplaqueta de óxido de grafeno superior al de una nanoplaqueta en la que no estuviera presente dicho "loop".

Como se ha explicado más arriba, otra de las características que definen la calidad del grafeno, es el tamaño de las nanoplaquetas obtenidas.

5 Los "loops" formados entre los bordes libres de los nanofilamentos de carbono en la etapa de tratamiento térmico d) obtenidos en el procedimiento de la invención dan como resultado nanoplaquetas de óxido de grafeno de un tamaño superior al obtenido con otros procedimientos conocidos en los que no se lleva a cabo dicho tratamiento térmico dando como resultado un material de calidad.

10 Por otro lado, la invención tiene como objeto un procedimiento de fabricación de nanoplaquetas de óxido de grafeno que, aunque su longitud pueda ser del mismo orden de magnitud que el de las nanocintas descritas en el estado del arte, no son comparables entre sí, puesto que la forma de procesarlos y algunas de las posibles aplicaciones que se puedan obtener a partir de ellos son muy diferentes.

15 Como se ha descrito más arriba las nanocintas de óxido de grafeno consisten en un elemento que presenta una forma alargada, que se puede considerar unidimensional, donde la longitud de éstas predomina con respecto de su anchura, siendo su relación de aspecto superior a 50.

20 En cambio, las nanoplaquetas de óxido de grafeno obtenidas con el procedimiento de la invención, presentan una forma bidimensional, donde la relación de aspecto es inferior a 10. Es decir, en el caso de las nanoplaquetas, la dimensión correspondiente a la longitud no predomina claramente con respecto a la dimensión correspondiente a su anchura.

25 A escala atómica, esta diferencia de geometría implica una diferencia sustancial en las propiedades físicas entre nanoplaquetas y nanocintas, haciendo que tanto algunas de las posibles aplicaciones posteriores, como sus procesos de fabricación, puedan ser también muy distintos.

30 Adicionalmente, el hecho de que la primera fase del procedimiento donde se obtiene el material intermedio para la obtención de las nanoplaquetas de óxido de grafeno permita la obtención en masa de nanofilamentos de carbono de una excelente calidad y a una escala industrial, unido al hecho de que la segunda fase del procedimiento donde se obtienen las nanoplaquetas de óxido de grafeno, mediante la realización de las etapas de tratamiento térmico de los nanofilamentos de carbono obtenidos y su posterior exfoliación y fragmentación, también permita su desarrollo a una escala industrial, permiten en conjunto la obtención de nanoplaquetas de óxido de grafeno y también a un nivel industrial y con una excelente calidad.

35 Teniendo en cuenta tanto las particularidades tanto del grafeno como de sus derivados en cualquiera de sus formas, es razonable considerar que una producción a escala industrial es aquella que supere una producción de un gramo por día.

40 Descripción de las Figuras

Se complementa la presente memoria descriptiva, con un juego de figuras, ilustrativas del ejemplo preferente, y nunca limitativas de la invención.

45 La Figura 1 representa de forma esquemática el proceso de fabricación de nanoplaquetas de óxido de grafeno, así como de los nanofilamentos de carbono obtenidos como producto intermedio según la invención.

La Figura 2 representa una imagen TEM de los nanofilamentos de carbono antes de la etapa d) de tratamiento térmico.

50 La Figura 3 representa una imagen TEM los nanofilamentos de carbono después de la etapa d) de tratamiento térmico donde se aprecia la configuración poligonal de los nanofilamentos de carbono y por otro lado los "loops" generados en los bordes de los nanofilamentos de carbono y que conectan una capa de grafeno con otra próxima.

55 La Figura 4 representa una imagen TEM de las nanoplaquetas de óxido de grafeno obtenidas donde se aprecia la forma poligonal de las mismas.

60 La Figura 5 representa una imagen SAED de las nanoplaquetas de óxido de grafeno obtenidas donde se aprecia un diagrama de difracción de electrones correspondiente a una muestra de nanoplaquetas de óxido de grafeno de alta cristalinidad.

Exposición Detallada de la Invención

65 El procedimiento de la invención para la obtención nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno se divide en dos fases diferenciadas, una primera fase consistente en un proceso de obtención de un material intermedio (3) y una

segunda fase consistente el proceso de obtención de las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno a partir del material intermedio (3) obtenido en la primera fase del procedimiento.

5 Como se puede ver en la figura 1 donde se representa de forma esquemática el procedimiento de fabricación de las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno de la invención, la primera fase del procedimiento está representada por las etapas a), b) y c) de dicho procedimiento y la segunda fase del mismo está representada por las etapas d), e) y f).

10 La primera fase del procedimiento comienza con la etapa a) de dosificación de los compuestos (1) necesarios para la obtención del material intermedio (3), y en particular al menos:

- i. un hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos, como puede ser, metano o una mezcla en la que predomina el metano en un porcentaje superior al 50%,
- 15 ii. un compuesto de níquel y un compuesto de azufre para la generación de partículas catalíticas donde en un caso preferente la mezcla que se forma a partir del compuesto de níquel y del compuesto de azufre una vez introducidos dichos compuestos en el horno de la etapa b) presenta un ratio molar azufre-níquel que se encuentra en el rango de 1,2 a 3, y
- 20 iii. un gas de transporte, como puede ser hi-drógeno.

Una vez dosificados los compuestos (1) citados más arriba, por ejemplo a través de unos controladores másicos, se introducen en un horno (2) que puede tener una configuración vertical como el descrito en el documento de patente del solicitante EP1598455, etapa c), formado por uno o varios tubos de reacción por ejemplo de material cerámico dispuestos en posición vertical.

Particularmente y debido a la configuración vertical del horno (2), los compuestos (1) se introducen por la parte superior de dicho horno (2) y las nanofilamentos (3) de carbono se recogen a través de un colector situado en la parte inferior del mismo.

30 En este horno (2) se fabrican los nanofilamentos (3) de carbono mediante un proceso de deposición química en fase vapor a una temperatura de trabajo situada entre 900°C y 1500°C aplicando la técnica de catalizador flotante.

35 Una vez en el horno (2), los componentes de azufre y níquel reaccionan generando las partículas catalíticas formadas por dos fases en equilibrio, una fase líquida de NiS y otra fase sólida de Ni metálico.

40 Con las condiciones de proceso y con los compuestos (1) de partida descritos se obtienen los nanofilamentos (3) de carbono que tienen una estructura que comprende una espiral continua de material grafitico con un apilamiento de menos de once capas de grafeno enrolladas en entorno y a lo largo al eje principal "s" de dichos nanofilamentos (3) desarrollando una espiral continua.

45 Durante la reacción química llevada a cabo en el interior de dicho horno (2), se produce una catálisis por la descomposición de un hidrocarburo en fase vapor sobre las partículas catalíticas que provoca la nucleación y posterior crecimiento de las nanofilamentos (3) de carbono.

50 El uso de unas partículas catalíticas formado por un compuesto de níquel y de azufre, da lugar a una nucleación elevada y a un crecimiento de las nanofilamentos (3) de carbono más rápido y de mayor calidad con respecto a los materiales conocidos como se puede ver en el documento de patente del solicitante EP1990449.

55 Una vez obtenidos los nanofilamentos (3) de carbono con las características descritas más arriba es decir, nanofilamentos (3) de carbono cuya estructura comprende una espiral continua de material grafitico con un apilamiento de menos de once capas de grafeno enrolladas en espiral entorno y a lo largo del eje "s" principal de dichos nanofilamentos, etapa c) del proceso, tenemos el material intermedio (3) para la fabricación de los nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno de la calidad buscada.

Estos nanofilamentos (3) de carbono con las características más arriba descritas se muestran en la imagen TEM (Transmission Electron Microscopy) de la figura 2.

60 Como se ha descrito más arriba, el número de capas de grafeno que forman las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno está directamente relacionado con la calidad de las mismas. De esta forma, cuanto menor sea este número de capas de grafeno apiladas, mayor es la calidad del producto obtenido, es decir, mayor es la calidad de las nanoplaquetas (5) obtenidas.

65 Por tanto, como los nanofilamentos (3) de carbono obtenidos en la etapa c), ya disponen de una estructura formada por un número reducido de capas de grafeno, el producto obtenido a partir de estos nanofilamentos de

carbono son nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno de alta calidad puesto que el número de capas de estas nanoplaquetas (5) necesariamente será inferior al de dichos nanofilamentos (3) una vez completado el proceso de exfoliación y fragmentación que se detalla más abajo, etapas e) y f).

5 Una vez obtenido el material intermedio (3), se lleva a cabo la etapa d) del proceso que da comienzo a la segunda fase del procedimiento.

10 En esta etapa d) se lleva a cabo un tratamiento térmico de los nanofilamentos (3) de carbono obtenidos en la etapa c) mediante su exposición a una temperatura situada en un rango entre 1500°C y 3000°C, en una atmósfera inerte durante un periodo de tiempo superior a 15 minutos.

Un ejemplo donde se describe un tratamiento de este tipo es el documento "The effect of graphitization temperature on the structure of helical-ribbon carbon nanofibers" de Matthew Weisenberger et al.

15 Este tratamiento térmico tiene como objeto la purificación, la deshidrogenación, la desfuncionalización y la cristalización de dichos nanofilamentos (3) resultando en una estructura modificada altamente cristalina en la que el número de enlaces carbono-carbono se incrementa con respecto al número de dichos enlaces presentes en los nanofilamentos (3) de carbono obtenidos en la etapa c).

20 De esta forma, por un lado se produce la purificación de los nanofilamentos de carbono, eliminando entre otras impurezas (3.1) los hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros compuestos no deseados presentes en los nanofilamentos (3) de carbono obtenidos en la etapa c), y por otro se produce un aumento de la cristalinidad de su estructura como consecuencia de los procesos de desfuncionalización y deshidrogenación.

25 Por tanto, y por el efecto de estos procesos originados mediante la exposición de los nanofilamentos (3) a un tratamiento térmico, se obtiene una estructura modificada de los mismos en la que el número de enlaces carbono-carbono se ha incrementado.

30 De esta forma se originan unos nanofilamentos (4) de carbono con una estructura con forma poligonal claramente definida, tal y como se puede ver en la figura 3 que corresponde a una imagen TEM que muestra dichos nanofilamentos (4) de carbono una vez sometidos a la etapa d) de tratamiento térmico.

35 Esta estructura altamente cristalina favorece la estabilidad de los nanofilamentos (4) de carbono, de forma que el ataque llevado a cabo sobre los mismos para la obtención de nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno, se realiza de una forma más ordenada y controlada que en el caso de que dichos nanofilamentos de carbono no hubieran recibido el tratamiento térmico de la etapa d), provocando de esta forma, unas nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno cuya estructura también es regular y presenta una forma poligonal claramente definida como se puede ver en la figuras 4 y 5.

40 Por otro lado, dicho tratamiento térmico provoca la formación de "loops" (4.1) o uniones entre los bordes libres de capas próximas de grafeno de los nanofilamentos (4) de carbono y que se pueden observar en la imagen TEM mostrada en la figura 3.

45 Este fenómeno se produce como consecuencia de la deshidrogenación y de la desfuncionalización de los bordes libres que forman los nanofilamentos (4) de carbono de forma que, una vez eliminados los grupos funcionales y los átomos de hidrógeno de dichos bordes, se produce un incremento del número de enlaces carbono-carbono.

50 De esta forma, los átomos de carbono presentes en los bordes libres de una capa de grafeno, tienden a unirse con los átomos de carbono situados en una capa de grafeno próxima alcanzando un estado más estable.

Parte de las uniones formadas por estos "loops" (4.1) no son destruidas durante las etapas posteriores de ataque químico de los nanofilamentos (4) de carbono y finalización del proceso de exfoliación.

55 Por tanto, a partir de este punto, parte de las capas de grafeno permanecen unidas a través de los "loops" (4.1) que no han sido destruidos dando como resultado un tamaño de nanoplaqueta (5) de óxido de grafeno superior al de una nanoplaqueta en la que no estuviera presente dicho "loop" (4.1).

60 Una vez finalizada esta etapa d) en la que se obtienen unos nanofilamentos (4) de carbono con una estructura altamente cristalina donde el número de enlaces carbono-carbono se ha incrementado, se lleva a cabo la etapa e) del proceso.

65 Esta etapa e) consiste en un ataque químico de los nanofilamentos (4) de carbono obtenidos en la etapa d) que comprende una fase de oxidación en fase líquida de dichos nanofilamentos (4) de carbono en la que interviene un agente oxidante que provoca el fraccionamiento de dichos nanofilamentos (4) de carbono e inicia la exfoliación de las distintas capas de grafeno que los componen.

De forma preferente, esta etapa de oxidación se lleva a cabo en un medio deshidratado.

Adicionalmente, esta etapa de oxidación en fase líquida, puede estar precedida de una fase de intercalado de las capas de grafeno en un medio ácido.

5 En este caso, el intercalado consiste en la introducción de un ácido, como por ejemplo el H₂SO₄, entre los intersticios interplanares que forman las capas de grafeno apiladas que a su vez forman los nanofilamentos (4) de carbono, ocupando y separando el espacio interplanar, de tal forma que la estructura apilada de los nanofilamentos (4) de carbono se mantiene, con el objeto de favorecer el ataque del agente oxidante con la posterior rotura y exfoliación de los mismos, donde el agente oxidante puede ser por ejemplo KMnO₄.

10 Como consecuencia de la configuración altamente cristalina de los nanofilamentos (4) de carbono obtenidos en la etapa d), el inicio de este ataque químico que genera un corte de los nanofilamentos (4) progresa de forma controlada y ordenada anteponiéndose la finalización de dicho corte de una forma igualmente regular y ordenada, y reduciendo la probabilidad de que se generen nuevos ataques que darían como resultado un mayor número de cortes y en consecuencia fragmentos de menor tamaño y menor calidad.

15 Por tanto, a pesar de que la alta cristalinidad de los nanofilamentos (4) de carbono dificulta el inicio de un ataque de los nanofilamentos (4) de carbono para la realización de un corte, una vez generado este inicio, la tendencia es que éste continúe de forma ordenada y regular pasando de un átomo a otro contiguo hasta completar el corte, en lugar de generarse nuevos ataques en puntos separados que provoquen una fragmentación elevada de los nanofilamentos (4) de carbono generando nanoplaquetas de óxido de grafeno de pequeño tamaño.

20 Una vez completado el ataque químico de la etapa e), se completa el procedimiento con la etapa f) donde se finaliza el proceso de exfoliación de los nanofilamentos (4) de carbono mediante un medio físico, como por ejemplo mediante un proceso de aplicación de ultrasonidos, con el objeto de obtener nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno.

25 La aplicación de ultrasonidos se puede llevar a cabo en un medio líquido, y tiene como finalidad completar los cortes iniciados en la etapa e) y que no han finalizado durante dicha etapa, con el objeto de obtener los fragmentos, a partir de los nanofilamentos (4) de carbono de la etapa d), que constituyen las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno.

30 Las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno obtenidas mediante este procedimiento presentan un elevado grado de calidad que se manifiesta a través de las siguientes características:

- geometría poligonal, como se puede apreciar en la imagen TEM mostrada en la figura 4 donde se ha destacado el contorno de la nanoplaqueta (5) de óxido de grafeno con líneas discontinuas de manera que se observa que la forma de su contorno se corresponde con un hexágono y, en consecuencia, está formado por aristas rectas claramente definidas,
- un número de capas de grafeno apiladas inferior a seis capas, y
- una longitud máxima comprendida entre 0,1 μm y 50μm.

35 Adicionalmente, la invención se refiere a nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno con las características más arriba citadas.

40 Una vez completado el proceso para la obtención de nanoplaquetas de óxido de grafeno se pueden llevar a cabo otras etapas o post procesos como continuación de las descritas más arriba, a partir de las cuales se generan productos derivados de dichas nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno.

45 Un ejemplo puede ser la realización de una etapa de reducción para la obtención de nanoplaquetas de grafeno.

La reducción puede ser de dos tipos, una reducción química o una reducción térmica.

50 En el proceso de reducción química se puede realizar en fase líquida o en fase vapor.

55 Igualmente el proceso de reducción química se puede realizar con o sin amoníaco.

De la misma forma, dicho proceso de reducción química se puede llevar a cabo con o sin surfactante.

60 Por otro lado, los agentes reductores utilizados en dicho proceso de reducción se pueden seleccionar entre diferentes familias de compuestos hidrazinas, iodidas, fosfinas, fosfitas, sulfidos, sulfitos, hidrosulfitos, borohidridos, ciano-borohidridos, híbridos de aluminio, boranos, hidroximalinas y diiminas.

65 La reducción térmica se puede llevar a cabo mediante choque térmico a alta temperatura y en una atmósfera inerte o mediante calentamiento progresivo, pudiendo a su vez llevarse a cabo bien en una atmósfera inerte o bien en una atmósfera reductora.

Por otro lado, dicha reducción térmica se puede llevar a cabo sobre las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno depositadas previamente sobre un sustrato o bien en forma de polvo sin la necesidad de utilizar un sustrato.

5 Una vez completada la etapa de reducción con el objeto de obtener nanoplaquetas de grafeno, adicionalmente se puede llevar a cabo una etapa de dopado de dichas nanoplaquetas de grafeno para obtener de forma controlada alguna de sus propiedades.

10 Otro ejemplo de post proceso puede ser la realización de una etapa de funcionalización mediante la unión de diferentes grupos funcionales con las nanoplaquetas para la obtención de nanoplaquetas de óxido de grafeno funcionalizadas o para la obtención de nanoplaquetas de grafeno funcionalizadas.

15 Por tanto dicha etapa de funcionalización, se puede llevar a cabo sobre las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno o una vez que éstas se han sometido a una etapa de reducción, es decir sobre nanoplaquetas de grafeno.

20 Para la etapa de funcionalización se pueden aprovechar los grupos oxigenados de las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno, como son los grupos carboxílicos, que son el punto de anclaje de otros compuestos, como puede ser un polímero o son constituidos por otros grupos, como pueden ser grupos halógenos o grupos nitrogenados.

Una vez funcionalizadas dichas nanoplaquetas, se puede llevar a cabo una etapa de embebido de las mismas en una matriz polimérica con el objeto de obtener nanocomposites de grafeno.

25 Otro ejemplo más de post proceso para la obtención de nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno o nanoplaquetas de grafeno depositadas sobre un sustrato para la obtención de films de óxido de grafeno o de films de grafeno en el caso de que su aplicación requiera de propiedades conductoras, es la deposición sobre un sustrato.

30 La deposición sobre un sustrato de las nanoplaquetas (5) bien de óxido de grafeno, o bien de grafeno una vez que éstas han pasado por una etapa de reducción, se puede llevar a cabo mediante diferentes métodos.

35 Un ejemplo puede ser la electroforesis, donde se lleva a cabo la deposición de las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno o de nanoplaquetas de grafeno cargadas eléctricamente y dispersas en un disolvente, sobre un electrodo mediante la aplicación de un campo eléctrico. La deposición de dichas nanoplaquetas se lleva a cabo mediante coagulación de forma que la acumulación de éstas sobre el electrodo da lugar a un depósito rígido y homogéneo sobre dicho electrodo.

40 Otro ejemplo de deposición puede ser la deposición por fuerza centrífuga o "spin coating". Para la realización de esta técnica de deposición, se coloca un exceso de solución de nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno o de nanoplaquetas de grafeno sobre un sustrato que se hace girar a alta velocidad de forma que el fluido se reparte de forma homogénea sobre el sustrato por la acción de la fuerza cen-trífuga.

45 Otro ejemplo más de deposición consiste en la inmersión de un sustrato que contiene una solución de nanoplaquetas de carbono en suspensión. A continua-ción, la velocidad de extracción del sustrato de la solución permite controlar el espesor del recubrimiento resultante, el cual aumenta con la velocidad de extracción. Finalmente se produce la eliminación del disolvente, dejando un depósito uniforme de nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno o nanoplaquetas de grafeno según el caso.

50 Otro ejemplo de deposición, es la técnica conocida como "Doctor Blading", en la que se parte de una solución que contiene las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno o las nanoplaquetas de grafeno que se deposita sobre la superficie de un sustrato, haciéndola fluir en forma de lámina continua con la ayuda una cuchilla "doctor blade". Finalmente se produce la eliminación del disolvente.

55 Otro posible ejemplo de deposición puede ser la técnica conocida como "inkjet printing". Esta técnica se basa en la técnica de impresión 2D, de forma que mediante la aplicación de un chorro se depositan pequeñas gotas de una tinta que contiene las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno o la nanoplaquetas de grafeno sobre un sustrato. Una vez depositadas, dichas gotas se solidifican dejando una fina capa de depósito sobre el sustrato.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno, dicho método comprendiendo las siguientes etapas:
- 5 a) Dosificación de al menos los siguientes compuestos (1):
 i. hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos,
 ii. de un compuesto de níquel y un compuesto de azufre para la generación de partículas catalíticas
 iii. gas de transporte,
- 10 b) Introducción de los compuestos (1) dosificados enumerados en la etapa a) en un horno cuya temperatura de trabajo se sitúa entre los 900°C y los 1500°C donde se lleva a cabo un procedimiento de deposición química en fase vapor aplicando la técnica de catalizador flotante,
- 15 c) Obtención de un material intermedio (3) que comprende nanofilamentos (3) de carbono cuya estructura comprende una cinta continua de material grafitico donde dicha cinta dispone de un apilamiento de menos de once capas de grafeno enrolladas en espiral entorno y a lo largo al eje principal "s" de dichos nanofilamentos,
- 20 d) Tratamiento térmico de los nanofilamentos (3) de carbono obtenidos en la etapa c) mediante su exposición a una temperatura comprendida entre 1500°C y 3000°C, en una atmósfera inerte, para la purificación, la deshidrogenación, la desfuncionalización y la cristalización de dichos nanofilamentos (3) resultando en una estructura modificada en la que el número de enlaces Carbono-Carbono queda incrementado con respecto al número de dichos enlaces presentes en los nanofilamentos (3) de carbono obtenidos en la etapa c),
- 25 e) Ataque químico que comprende una fase de oxidación en fase líquida de los nanofilamentos (4) de carbono tratados en la etapa d) provocando el fraccionamiento e iniciando la exfoliación de las capas de grafeno que los componen en donde,
 • la oxidación en fase líquida se lleva a cabo en un medio deshidratado,
 • la oxidación en fase líquida de la etapa e) está precedida de una fase de intercalado de las capas de grafeno y dicho intercalado se lleva a cabo en un medio ácido,
- 30 f) Finalización del proceso de exfoliación de los nanofilamentos (4) de carbono mediante un proceso físico para la obtención de nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno con las siguientes características:
 - geometría poligonal,
 - un número de capas de grafeno apiladas inferior a seis capas,
 - una longitud máxima comprendida entre 0,1 µm y 50µm.
- 35 2.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 1 caracterizado porque el hidrocarburo utilizado en la etapa a) de procedimiento es metano o una mezcla en la que predomina el metano en un porcentaje superior al 50%.
- 40 3.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 1 caracterizado porque el gas de transporte utilizado en la etapa a) de procedimiento es hidrógeno.
- 45 4.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 1 caracterizado porque la mezcla que se forma a partir del compuesto de níquel y del compuesto de azufre una vez introducidos dichos compuestos en el horno de la etapa b) para la formación de las partículas catalíticas presenta un ratio molar azufre-níquel que se encuentra entre 1,2 y 3.
- 50 5.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 1 caracterizado porque el horno (2) utilizado en la etapa b) del procedimiento, es un horno vertical.
- 55 6.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 1 caracterizado porque el tratamiento llevado a cabo en la etapa d) del procedimiento tiene una duración superior a 15 minutos.
- 60 7.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 1 caracterizado porque el método físico utilizado en la etapa f) de finalización del proceso de exfoliación del óxido de grafeno consiste en un proceso de aplicación de ultrasonidos.
- 65 8.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 1 caracterizado porque después de la etapa f) se lleva a cabo una etapa de reducción de las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno para la obtención de nanoplaquetas de grafeno.

- 9.- Procedimiento para la obtención nanoplaque-tas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 8 caracterizado porque la reducción consiste en una reducción química en fase líquida o en fase vapor.
- 5 10.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 9 caracterizado porque la reducción consiste en una reducción química se acompaña con amoniaco.
- 10 11.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 9 caracterizado porque la reducción química se acompaña de un surfactante.
- 15 12.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 8 caracterizado porque la reducción consiste en una reducción térmica realizada mediante choque térmico o mediante calenta-miento progresivo.
- 20 13.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 12 caracterizado porque la reducción térmica se lleva a cabo en una atmósfera reductora o en una atmósfera inerte.
- 25 14.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 8 caracterizado porque sobre las nanoplaquetas de grafeno se realiza una etapa de dopado.
- 30 15.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno así obtenidas según las reivindicaciones 1 o 8 caracterizado porque se lleva a cabo una etapa de funcionalización mediante unión de un grupo funcional con las nanoplaquetas (5) de óxido de grafeno o con las nanoplaquetas de grafeno.
- 35 16.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 15 caracterizado porque los grupos funcionales consisten en un grupo halógeno, un grupo nitrogenado o un polímero.
- 17.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 1, o 15 caracterizado porque se lleva a cabo una etapa de deposición sobre un sustrato.
- 18.- Procedimiento para la obtención nanoplaquetas de óxido de grafeno y nanoplaquetas de grafeno según la reivindicación 17 caracterizado porque la deposición se lleva a cabo mediante las técnicas de electroforesis, inmersión, fuerza centrífuga "spin o coating", Doctor blading o inkjet printing.

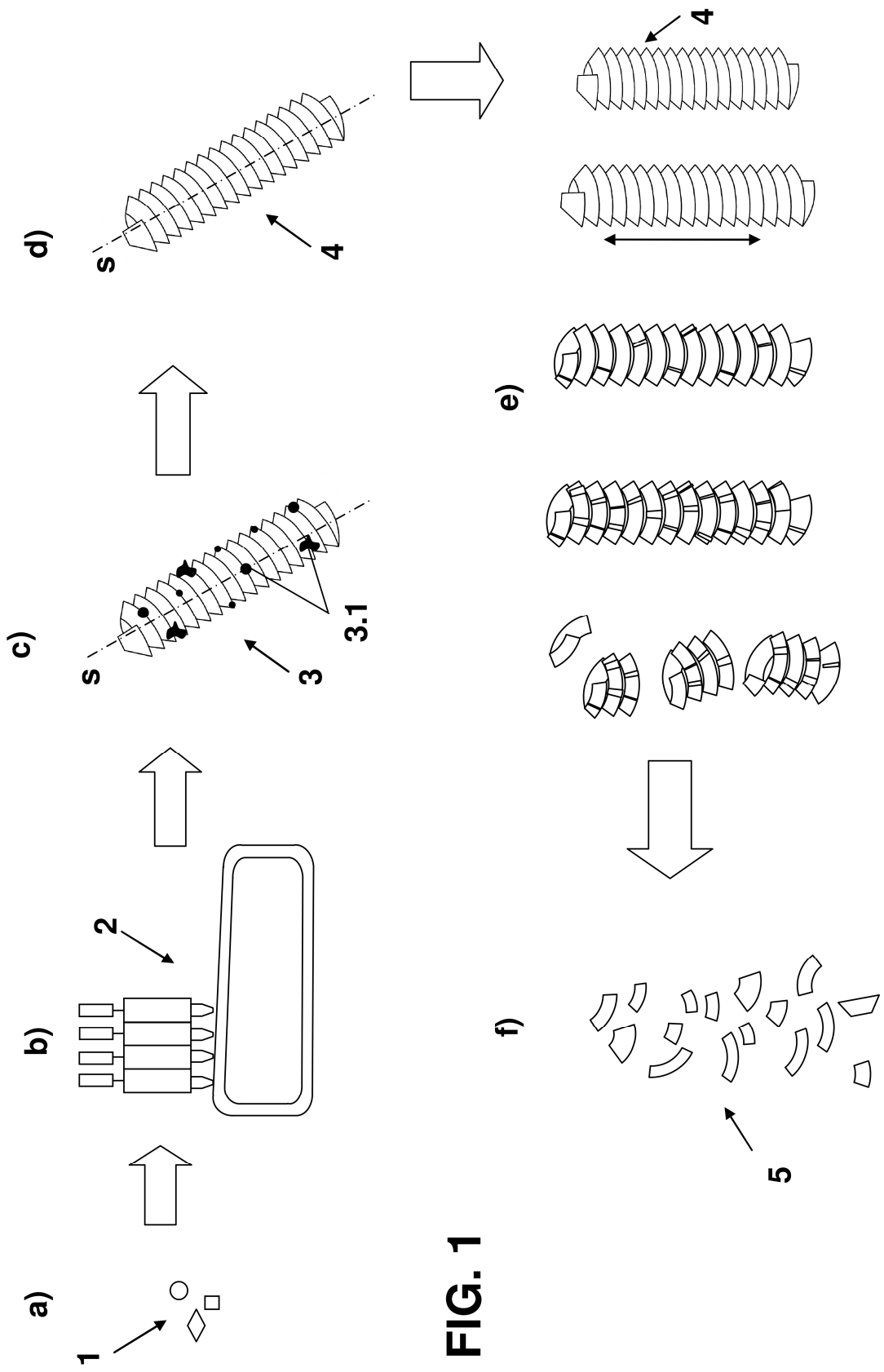


FIG. 1

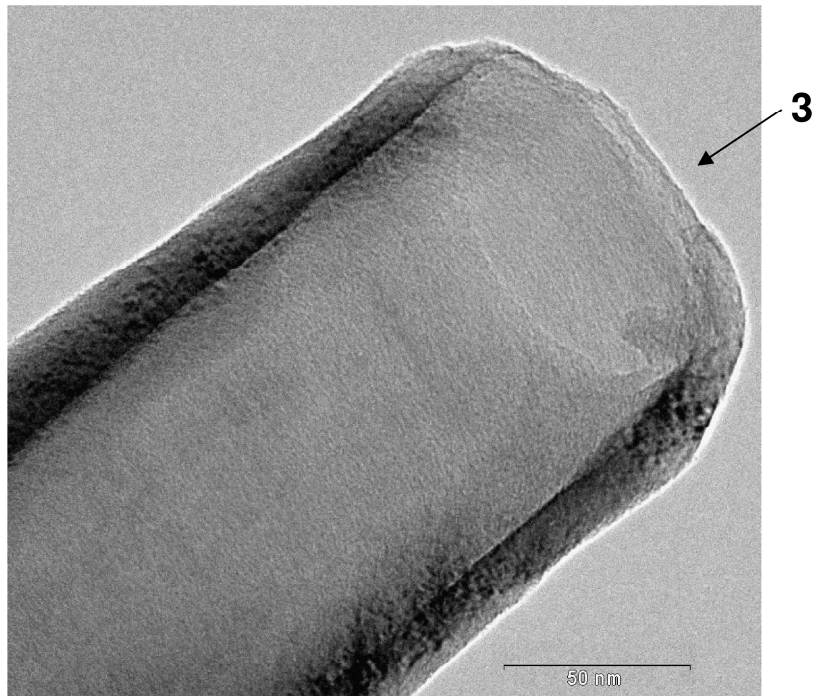


FIG. 2

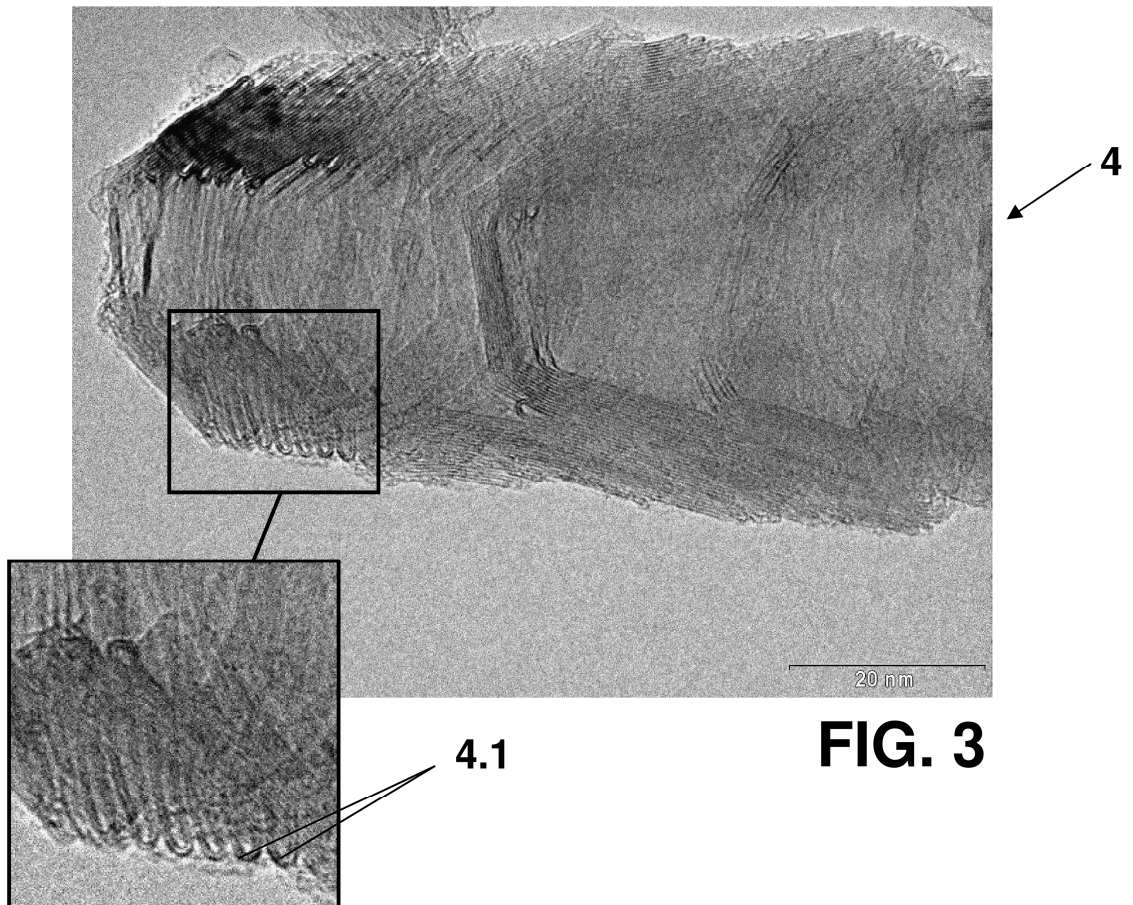


FIG. 3

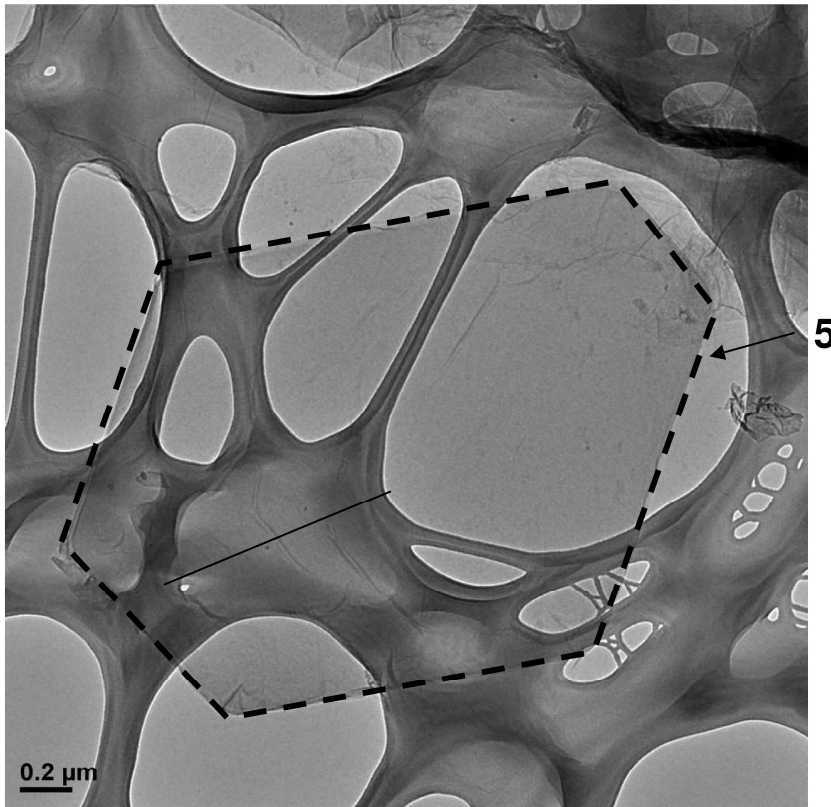


FIG. 4

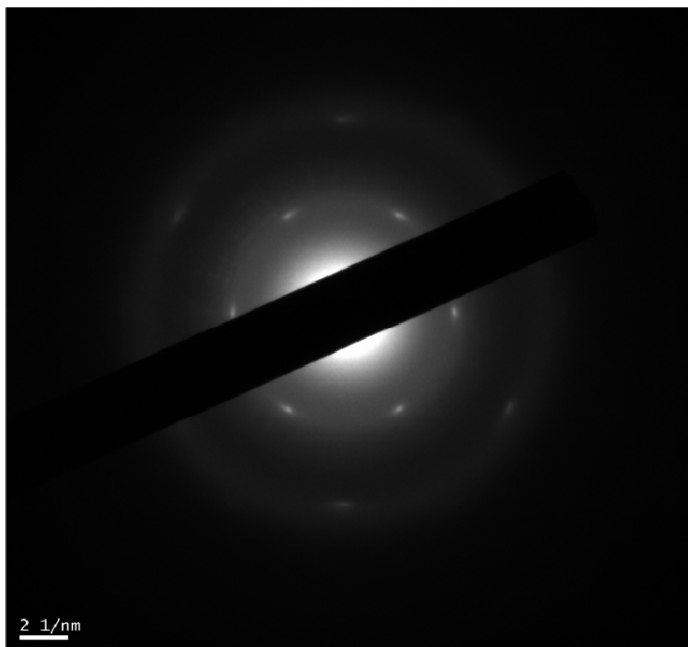


FIG. 5