

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 711**

21 Número de solicitud: 201431974

51 Int. Cl.:

C01B 31/02 (2006.01)
C01B 35/14 (2006.01)
C01G 39/06 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B32B 33/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

31.12.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.06.2016

Fecha de la concesión:

26.10.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

03.11.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA (100.0%)
Area de Valorización, Transferencia e
Emprendemento, Edificio EMPRENDIA, Campus
Vida s/n
15782 Santiago de Compostela (A Coruña) ES**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ QUINTELA, Manuel Arturo;
SHMAVON SHMAVONYAN, Gagik y
VÁZQUEZ VÁZQUEZ, Carlos**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Método para la obtención de láminas de grafeno**

57 Resumen:

Método para la obtención de láminas de grafeno. La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener láminas de grafeno, de nitruro de boro hexagonal, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o láminas de mezclas de los mismos a partir del polvo de dichos materiales. Dichas láminas están formadas por un conjunto de tiras, donde dichas tiras consisten en de una a cinco capas. Dichas capas son capas de grafeno, nitruro de boro hexagonal, disulfuro de molibdeno o disulfuro de tungsteno que tienen un grosor monoatómico o monomolecular. Además, la invención se refiere a un procedimiento para recubrir una superficie con láminas de grafeno, de nitruro de boro hexagonal, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o láminas de mezclas de los mismos.

ES 2 575 711 B2

DESCRIPCIÓN

MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE LÁMINAS DE GRAFENO

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener láminas de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o láminas de mezclas de los mismos. La invención también describe un procedimiento para recubrir una superficie
10 con láminas de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o láminas de mezclas de los mismos.

ANTECEDENTES

15 El grafito, el nitruro de boro, el disulfuro de molibdeno y el disulfuro de tungsteno son conocidos en el estado de la técnica como materiales con estructuras organizadas en forma de capas a nivel molecular con fuerzas de unión débiles entre dichas capas. Estas capas son capaces de deslizarse unas sobre otras con pequeñas fuerzas de tracción. En este texto se denominan “materiales multicapa”.

20

Los métodos más utilizados para la exfoliación del material multicapa más popular, el grafito en capas de grafeno, comprenden el uso de disolventes.

El artículo de Janowska (Janowska, I, *Carbon*, 2012, volumen 50, páginas 3106-3110)
25 divulga la obtención de grafeno y grafeno de pocas capas mediante la ablación mecánica de las minas de los lápices que están hechas de grafito y de aglutinantes. Dicha ablación no consiste solamente en el deslizamiento de capas de grafeno sino también en la rotura y separación de capas. Dicho proceso se realiza haciendo friccionar las minas de los lápices contra un disco de cuarzo. En dicho disco de cuarzo se deposita una lámina de grafeno. El
30 disco se sumerge en un baño con un disolvente y se hace sonicar para retirar las láminas de grafeno de la superficie del cuarzo. Dichas láminas tienen un tamaño medio de 2 μm . En las láminas multicapa se obtienen capas de grafeno con el entramado hexagonal perfecto, otras

con el entramado hexagonal con huecos o con ondas. Con este procedimiento se obtienen láminas que contienen desde monocapas hasta cincuenta capas.

5 El documento de Chabot y colaboradores (Chabot, V. y col., Scientific Reports, 3, Article number: 1378, publicado el 12 de marzo de 2013) describe la obtención de láminas de pocas capas de grafeno, alrededor de siete capas, mediante la sonicación de polvo de grafito (de 5 a 15 μm) con goma arábica.

10 Respecto a métodos que no emplean disolventes, la solicitud de patente EP 2567938 A1 describe el recubrimiento de una superficie con grafenos multicapa, dicho recubrimiento se obtiene a partir de la laminación de grafenos multicapa directamente sobre la superficie que se quiere recubrir. Los grafenos multicapa que se emplean están formados por la agregación de muchos grafenos multicapa que pueden tener un grosor de desde 0,34 a 10 nm. Este documento explica diferentes métodos de laminación de los grafenos multicapa.
15 Uno de dichos métodos de laminación consiste en hacer friccionar los grafenos multicapa contra la superficie que se quiere recubrir donde dicha superficie es una superficie metálica, papel, carbón vítreo, o zafiro.

20 No se conoce en el estado de la técnica un procedimiento que permita obtener una lámina de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno o de disulfuro de tungsteno o una lámina de mezclas de los mismos que no emplee disolventes y en el que las láminas se obtenga de forma fácil y económica a partir del polvo de los materiales, es decir, a partir de polvo de grafito, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno o de disulfuro de tungsteno.

25 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

Los inventores de la presente invención han desarrollado un procedimiento para obtener láminas formadas por una red de tiras, donde dichas tiras comprenden a su vez de una a cinco capas, donde cada capa tiene un grosor de un átomo o de una molécula de un
30 material seleccionado del grupo que consiste en grafeno, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno, donde dicho proceso comprende hacer friccionar al menos un polvo de material multicapa seleccionado de entre polvo de grafito, polvo de nitruro de boro, polvo de disulfuro de molibdeno o polvo de disulfuro de tungsteno entre dos

sustratos. Sobre al menos uno de los sustratos se va a formar la lámina de material de tiras de pocas capas del material. Las láminas así formadas están libres de ondas o huecos.

El procedimiento comprende hacer friccionar entre sí dos sustratos que tienen emplazado entre ellos un polvo de un material multicapa seleccionado del grupo que consiste en grafito, 5 nitruro de boro, preferiblemente nitruro de boro hexagonal, disulfuro de molibdeno, disulfuro de tungsteno y mezcla de los mismos, de manera manual o mecánica, preferiblemente a condiciones de temperatura y presión ambientales.

El proceso de la presente invención disminuye los costes de la producción de estas láminas 10 formadas a partir de materiales multicapa, en particular disminuye los costes de la producción de láminas formadas por capas de grafeno. Además disminuye el tiempo de producción, y evita el uso de reactivos químicos, disolventes o de complicados aparatos tecnológicos. Con la tecnología de la presente invención se pueden obtener láminas, o 15 aparatos electrónicos flexibles, aparatos electrónicos basados en papel o plástico, electrodos transparentes, etc.

Por tanto, en un aspecto la presente invención se refiere a un procedimiento para obtener una lámina de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de 20 tungsteno o una lámina de mezclas de los mismos; donde dicha lámina está formada por un conjunto de tiras, donde dichas tiras consisten en de una a cinco capas de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno o de disulfuro de tungsteno, donde dichas capas presentan un espesor monoatómico o monomolecular, y donde dicho procedimiento comprende:

- 25 a) emplazar polvo de al menos un material multicapa seleccionado del grupo que consiste en grafito, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno, entre dos sustratos sólidos, y
- b) hacer friccionar las superficies de dichos sustratos entre ellas y con dicho polvo, estando emplazado dicho polvo entre ellas,
- 30 para formar la mencionada lámina sobre la superficie de al menos uno de los sustratos sólidos.

En una realización preferida el procedimiento además comprende retirar la lámina del sustrato sólido sobre el que se ha formado.

5 En otro aspecto la invención se refiere a un procedimiento para recubrir un sustrato con una lámina de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o con una lámina de mezclas de los mismos; donde dicha lámina está formada por un conjunto de tiras, donde dichas tiras consisten en de una a cinco capas de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno o de disulfuro de tungsteno, donde dichas capas presentan un espesor monoatómico o monomolecular, y donde dicho procedimiento
10 comprende:

- a) emplazar polvo de al menos un material multicapa seleccionado del grupo que consiste en grafito, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno, entre dos sustratos sólidos, siendo al menos uno de ellos el sustrato cuya superficie se quiere recubrir, y
- 15 b) hacer friccionar las superficies de dichos sustratos entre ellas y con dicho polvo, estando emplazado dicho polvo entre ellas,
para formar la lámina sobre la superficie del sustrato sólido que se quiere recubrir.

En una realización preferida la superficie sólida de al menos un sustrato tiene una rugosidad
20 de entre 0,2 nm y 2 nm, preferiblemente de entre 0,3 nm y 0,5 nm.

En una realización los dos sustratos son del mismo material y en otra realización los dos sustratos son de diferente material.

25 En una realización el sustrato donde se deposita la lámina tiene una dureza de entre 4,5 y 10 en la escala de Mohs, preferiblemente el sustrato donde se deposita la lámina tiene una dureza de al menos 7 en la escala de Mohs.

En otra realización el sustrato donde se deposita la lámina se selecciona de entre:

- 30 a) materiales inorgánicos, como por ejemplo,
 - (i) materiales semiconductores,
 - (ii) materiales dieléctricos; y
 - (iii) metales; o

b) otros materiales seleccionados del grupo que consiste en plástico, papel y madera.

En una realización las capas tienen entre 5 nm y 50 μm de ancho.

5 En una realización particular el polvo de material multicapa tiene un tamaño medio de partícula de entre 5 nm y 50 μm .

10 En una realización preferida el polvo de material multicapa empleado como material de partida es polvo de grafito y la lámina obtenida tras el procedimiento de la presente invención está formada por tiras de una a cinco capas de grafeno donde cada capa tiene un espesor de un átomo de carbono.

15 En una realización preferida el polvo de material multicapa empleado como material de partida es polvo de grafito cristalino y la lámina obtenida tras el procedimiento de la presente invención está formada por tiras de una a cinco capas de grafeno donde cada capa tiene un espesor de un átomo de carbono.

20 En una realización preferida el polvo de material multicapa empleado como material de partida es polvo de nitruro de boro, preferiblemente polvo cristalino de nitruro de boro, más preferiblemente polvo cristalino de nitruro de boro hexagonal, y la lámina obtenida tras el procedimiento de la presente invención está formada por tiras de una a cinco capas de nitruro de boro, preferiblemente son capas de nitruro de boro hexagonal donde cada capa tiene el grosor de la molécula de nitruro de boro, preferiblemente de nitruro de boro hexagonal.

25 En otra realización el polvo de material multicapa empleado como material de partida es una mezcla de polvo de al menos dos materiales seleccionados del grupo que consiste en grafito, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno. En una realización preferida el polvo de material multicapa empleado como material de partida es una mezcla de polvo de grafito y polvo de nitruro de boro.

30 En una realización la fricción se realiza de forma manual. En otra realización la fricción se realiza de forma mecánica.

Estos aspectos y realizaciones preferidas de la misma se definen también adicionalmente en las reivindicaciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

Figura 1. Micrografía óptica (5x) de tiras de grafeno monocapa y de pocas capas (de entre 2 y 4 capas) sobre una oblea de silicio obtenidas mediante fricción de polvo de grafito emplazado entre dos obleas de silicio durante 500 ciclos circulares con una presión aproximada de 200 Pa (presión realizada con los dedos de la mano).

10

Figura 2. Imágenes SEM (siglas de Scanning Electron Microscopy, Microscopía electrónica de barrido) de nanotiras de grafeno monocapa y de pocas capas sobre una oblea de silicio, dichas tiras obtenidas mediante fricción de polvo de grafito emplazado entre dos obleas de silicio durante a) 400 ciclos circulares o b) 800 ciclos circulares con una presión aproximada de 200 Pa (presión realizada con los dedos de la mano).

15

Figura 3. Imagen AFM (siglas de Atomic Force Microscopy, Microscopía de fuerza atómica) 15 μm x 15 μm (a) y b)), 5 μm x 5 μm (c)) de tiras de grafeno monocapa y de pocas capas (entre 2 y 4 capas) sobre una oblea de silicio, obtenidas mediante fricción de polvo de grafito emplazado entre dos obleas de silicio durante 500 ciclos circulares con una presión aproximada de 200 Pa (presión realizada con los dedos de la mano).

20

Figura 4. Espectro Raman de tiras de grafeno monocapa y de pocas capas (entre 2 y 4 capas) sobre una oblea de silicio, obtenidas mediante fricción de polvo de grafito emplazado entre dos obleas durante 500 ciclos circulares con una presión aproximada de 200 Pa (presión realizada con los dedos de la mano).

25

Figura 5. Micrografía óptica (20x) de tiras de grafeno monocapa y de pocas capas (entre 2 y 4 capas) sobre una oblea de silicio, dichas tiras obtenidas mediante fricción de polvo de grafito emplazado entre dos obleas de silicio durante 200 ciclos circulares con una presión aproximada de a) 100 Pa (baja) y b) 3 kPa (alta).

30

Figura 6. Micrografías ópticas (50x) de tiras de grafeno monocapa y de pocas capas (entre 2 y 4 capas) sobre una oblea de silicio, dichas tiras obtenidas mediante fricción de polvo de grafito emplazado entre dos obleas de silicio a una presión de aproximadamente 200 Pa (presión realizada con los dedos de la mano) y diferente número de ciclos de fricción: a) 5 250, b) 500, c) 1000 y d) 2000.

Figura 7. Micrografías ópticas a) (5x), b) (100x) de tiras de nitruro de boro monocapa y de pocas capas (entre 2 y 4 capas) sobre una oblea de silicio, dichas tiras obtenidas mediante fricción de polvo de nitruro de boro emplazado entre dos obleas de silicio durante 1000 10 ciclos de fricción circulares con una presión aproximada de 200 Pa (presión realizada con los dedos de la mano).

Figura 8. Micrografía óptica (20x) de tiras de grafeno y nitruro de boro sobre una oblea de silicio, tras 1000 ciclos circulares de fricción para el polvo de nitruro de boro y 800 ciclos 15 circulares de fricción para el polvo de grafito (método 1, ejemplo 4).

Figura 9. Espectro Raman de 1) polvo de nitruro de boro; 2) tiras de pocas capas (entre 2 y 4 capas) de nitruro de boro, y; 3) tiras monocapa de nitruro de boro, sobre una oblea de silicio, dichas tiras obtenidas mediante 1000 ciclos circulares de fricción con una presión 20 aproximada de 200 Pa (presión obtenida mediante presión con los dedos de la mano).

Figura 10. Tira de grafeno monocapa o multicapa transferido de la superficie del sustrato de silicio a otro sustrato de silicio con la superficie limpia mediante el uso de cinta adhesiva comúnmente denominada papel celo o fixo.

25 Figura 11. Curva intensidad-voltaje (I-V) de a) tiras de grafeno de pocas capas (entre 2 y 4 capas), y b) y c) tiras de grafeno monocapa sobre una oblea de silicio, dichas tiras obtenidas mediante 1000 ciclos circulares de fricción con una presión aproximada de 200 Pa (presión obtenida mediante presión con los dedos de la mano).

30 Figura 12. Difracción de rayos-X de grafito comercial (Gr0n) y molido (Gr3n). Según la ecuación de Debye-Scherrer, a partir de los valores del ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad (restando la contribución instrumental a este ancho de pico),

se obtuvieron los siguientes valores del tamaño de cristal en cada caso: Gr0n: 47,1 nm; Gr3n: 19,5 nm.

Fig. 13. Micrografías ópticas (a) 20x, b) 100x) de nano-bandas monocapa y de unas pocas
5 capas de grafeno y nitruro de boro en obleas de silicio (presión aplicada con los dedos, aproximadamente 200 Pa), obtenidas mediante una mezcla al 50% de polvo de grafito y polvo de nitruro de boro. El número de ciclos de fricción concéntricos es de 800.

Fig. 14. Micrografía óptica (5x) de tiras de grafeno monocapa, de pocas capas (de entre 2 y
10 4 capas) y multicapa sobre una oblea de silicio obtenidas mediante fricción de polvo de grafito emplazado entre una oblea de silicio y una oblea de mica durante 500 ciclos circulares con una presión aproximada de 200 Pa (presión realizada con los dedos de la mano).

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En el contexto de la presente invención los siguientes términos tienen los siguientes significados:

20 El término “lámina” se refiere a un material bidimensional. Normalmente la superficie de la lámina es continua, sin huecos y sin ondas. Las dimensiones de la lámina se obtienen en el proceso y pueden obtenerse láminas de las dimensiones que se deseen. El límite superior de las dimensiones de la lámina viene dado por las dimensiones de la superficie del sustrato que cubre durante el procedimiento. En una realización la lámina tiene la misma dimensión
25 que la superficie del sustrato que cubre. En otra realización la lámina cubre parcialmente la superficie del sustrato. Los términos “recubrir” y “cubrir” son equivalentes en la presente invención.

En esta invención los términos “tira” y “banda” son equivalentes y se refieren a un material
30 con una dimensión más larga que la otra. Estas tiras están formadas por de una a cinco capas de un material seleccionado de entre grafeno, nitruro de boro, preferiblemente nitruro de boro hexagonal, disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno. En particular, debido a la naturaleza del grafeno y del nitruro de boro hexagonal, sus capas en la presente

invención tienen un espesor monoatómico. Las capas de disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno son de grosor molecular. Las tiras que están formando la lámina pueden estar superpuestas y/o cruzadas o en cualquier disposición relativa entre ellas, por ejemplo, organizadas paralelamente en la lámina.

5

El ancho de las tiras puede variar entre 5 nm y 50 μm , entre 10 nm y 20 μm , entre 50 nm y 200 nm, preferiblemente de desde 55 nm a hasta 180 nm, y más preferiblemente de desde 60 hasta 150 nm. Debido a sus dimensiones en el rango de los nanómetros pueden denominarse también “nano-bandas” o “nano-tiras”.

10

En una realización la lámina está formada por tiras del mismo material. En otra realización la lámina está formada por tiras de diferentes materiales, lo que se denomina heteroestructura o heterolámina. En una realización preferida la heterolámina está formada por tiras de grafeno y tiras de nitruro de boro, preferiblemente tiras de nitruro de boro hexagonal. En otra

15 realización la heterolámina está formada por tiras de grafeno y tiras de disulfuro de molibdeno. En otra realización la heterolámina está formada por tiras de grafeno y tiras de disulfuro de tungsteno.

20

Cuando el procedimiento se realiza para obtener una heterolámina, la presente invención presenta dos posibles métodos:

25

En un primer método la heterolámina se obtiene emplazando, en el paso a), polvo de al menos dos materiales multicapa seleccionados de entre el grupo que consiste en grafito, nitruro de boro (preferiblemente tiras de nitruro de boro hexagonal), disulfuro de molibdeno y

30

En un segundo método, la heterolámina se obtiene realizando el procedimiento de la invención empleando polvo de un solo material multicapa. Tras haber obtenido la lámina de dicho material, se ubica polvo de un segundo material multicapa entre dos sustratos sólidos donde al menos uno comprende la lámina del primer material obtenida anteriormente.

En esta invención el término “capa” se refiere a cada estructura bidimensional de un átomo o molécula de espesor, es decir, de grosor monoatómico o monomolecular. Por ejemplo, una

capa de grafeno se refiere a una capa con un grosor de un átomo de carbono y corresponde al grosor de una sola capa de grafeno.

Las tiras pueden comprender una, dos, tres, cuatro o cinco capas, lo que en esta invención
5 se refiere a tiras “de pocas capas”.

El término “multicapa” en esta invención se refiere a más de 5 capas.

El ancho de las capas puede variar de desde 5 nm hasta 50 μm , entre 10 nm y 20 μm ,
preferiblemente de desde 50 nm a hasta 200 nm, preferiblemente de desde 55 nm a hasta
10 180 nm, y más preferiblemente de desde 60 hasta 150 nm.

En una realización preferida la lámina está formada por tiras y estas a su vez por capas de grafeno. El grafeno es una sustancia formada de carbono puro, con átomos dispuestos en patrón regular hexagonal en una hoja de un átomo de espesor. Los términos “hoja” y “capa”
15 se pueden emplear de forma equivalente en la presente invención. En la presente invención, una lámina formada por tiras de una a cinco capas de grafeno se denomina “lámina de grafeno”, y una tira formada por de una a cinco capas de grafeno se denominan “tira de grafeno”.

20 En otra realización la lámina está formada por tiras y estas a su vez por capas de nitruro de boro hexagonal. El nitruro de boro hexagonal tiene una estructura hexagonal donde los átomos de nitrógeno y boro están unidos por enlaces covalentes en el mismo plano. Así, por ejemplo, el espesor de una capa de nitruro de boro hexagonal es de carácter atómico.

En otra realización la lámina está formada por tiras y estas a su vez por capas de disulfuro
25 de molibdeno. En el disulfuro de molibdeno el molibdeno presenta una esfera de coordinación trigonal prismática a la que se unen los átomos de azufre, y cada átomo de azufre se une de forma piramidal a tres átomos de molibdeno, formando una estructura laminar donde los átomos de molibdeno se encuentran entre los átomos de azufre. Esta estructura laminar es a la que se refiere esta invención cuando se refiere a una capa de
30 disulfuro de molibdeno.

En otra realización la lámina está formada por tiras y estas a su vez por capas de disulfuro de tungsteno (o también llamado disulfuro de wolframio). El disulfuro de tungsteno también

tiene una estructura laminar que es a la que se refiere esta invención cuando se refiere a una capa.

Los términos “grosor” y “espesor” se emplean indistintamente en esta invención para indicar la menor de las dimensiones de la capa o de la lámina. El “grosor” o “espesor” de las tiras se define en número de capas.

La expresión “emplazar el polvo” significa poner, situar, colocar o ubicar el polvo del material multicapa entre los sustratos.

10 La masa o cantidad de polvo a utilizar depende del área superficial de al menos un sustrato sobre el que se va a formar la lámina.

En una realización preferida la cantidad de polvo de material multicapa de partida es de entre 0,25 ng/mm² y 5 ng/mm². En otra realización se emplean entre 0,5 ng/mm² y 2,5 ng/mm². En otra realización se emplean al menos 0,75 ng/mm² de polvo. En otra realización se emplea al menos 1 ng/mm². Por ng/mm² se entiende ng de polvo por mm² de área superficial de sustrato sobre el que se va a formar la lámina.

A modo ilustrativo, en los ejemplos de la presente invención, se emplean obleas de silicio pre-cortadas en fragmentos cuadrados de 10mm de lado (superficie = 100mm²). Por lo tanto, si en un ejemplo se utilizaron 25 ng de polvo de grafito, la masa por unidad de superficie empleada fue 25 ng /100mm² = 0,25 ng/mm². Es de destacar que, debido a la pérdida de material durante el proceso de fricción, siempre es conveniente poner más cantidad que la cantidad teórica necesaria para formar una monocapa de grafeno cubriendo toda la superficie. Dicha cantidad teórica está calculada en el estado de la técnica. Según dicho cálculo un gramo de grafeno (monocapa) cubre teóricamente 2630 m² de superficie (2630 m²/gr, véase por ej. B. Kuchta et al. *Journal of American Chemical Society*, 2012, 134, 15130-15137).

30 El término “polvo” se refiere a “polvo de material multicapa” y se refiere preferiblemente a polvo cristalino. A su vez el polvo cristalino puede ser policristalino o monocristalino. Por lo tanto, en una realización el polvo es policristalino. En otra realización el polvo es monocristalino. El polvo está constituido por lo que se pueden denominar como granos,

partículas o nanopartículas de polvo, por lo que cuando esta invención se refiere a “el tamaño del polvo” significa “el tamaño de los granos, partículas o nanopartículas del polvo”. En esta invención, los términos granos, partículas y nanopartículas de polvo pueden ser equivalentes, ya que los granos o partículas tienen un tamaño en el rango de los nm, donde
5 dicho rango en esta invención se define de entre 5 nm y 500 nm, dichas partículas o granos se consideran nanopartículas.

En una realización el tamaño del polvo del material multicapa es de entre 50 μm y 5 nm. En otra realización, el polvo del material multicapa tiene un tamaño de entre 20 μm y 10 nm. En
10 otra realización el polvo del material multicapa tiene un tamaño de entre 10 μm y 20 nm, y en otra realización es de entre 50 μm y 50 nm, preferiblemente de desde 55 nm a hasta 180 nm, y más preferiblemente de desde 60 hasta 150 nm. En cualquiera de estas realizaciones el polvo de material multicapa puede ser polvo cristalino.

15 Los métodos para medir el tamaño del dominio cristalino son conocidos en el estado de la técnica. Por ejemplo se puede emplear la fórmula de Scherrer a partir de los valores de la difracción de rayos-X. Una partícula de polvo cristalino puede constar de un solo dominio cristalino o de varios, por lo que el tamaño de dominio cristalino es el tamaño mínimo del material. El tamaño del dominio cristalino es de entre 5 nm y 200 nm, preferiblemente entre
20 10 nm y 60 nm, y más preferiblemente de entre 15 nm y 60 nm.

En una realización preferida se emplea polvo de grafito. Normalmente, las partículas o granos de polvo de grafito comercial tienen un tamaño con un límite superior de 50 μm , ya que se hacen pasar por un tamiz de este tamaño. Dichas partículas o granos de polvo de
25 grafito pueden ser el resultado de la agregación de varias partículas de menor tamaño o de nanopartículas.

Por otra parte, en una realización el tamaño del dominio cristalino del grafito es de entre 5 nm y 200 nm, en otra realización es de entre 10 nm y 60 nm, y preferiblemente de
30 aproximadamente 50 nm. Las partículas o granos de polvo de grafito cristalino pueden ser el resultado de la agregación de varias partículas o de nanopartículas.

Tanto el polvo de grafito como el polvo de grafito cristalino se pueden moler para obtener tamaños inferiores de partícula.

5 El tamaño de estos granos/partículas/nanopartículas en el polvo cristalino de grafito se puede medir mediante difracción rayos X. Una partícula de polvo de grafito puede constar de un solo dominio cristalino o de varios, por lo que el tamaño de dominio cristalino es el tamaño mínimo del material, es decir, las partículas de polvo de grafito pueden tener tamaños hasta de 5 nm.

10 Por lo tanto, en una realización el tamaño del polvo de grafito es de entre 50 μm y 5 nm. En otra realización, el tamaño del polvo de grafito es de entre 50 μm y 10 nm. En otra realización el tamaño del polvo de grafito es de entre 50 μm y 15 nm. En otra realización el tamaño del polvo de grafito es de entre 50 μm y 50 nm.

15 En otra realización particular el polvo de grafito es grafito pirolítico de alto ordenamiento (conocido en la técnica por sus siglas en inglés: HOPG).

En otra realización se emplea polvo de nitruro de boro. En una realización se emplea polvo de nitruro de boro comercial tamizado con un tamiz de 10 μm . En una realización el tamaño de dominio cristalino está entre 50-200 nm, en otra realización el tamaño del dominio cristalino se encuentra entre 100-200 nm y más preferiblemente entre 150-180nm. El polvo de nitruro de boro se puede moler para disminuir su tamaño. En una realización el tamaño del polvo de nitruro de boro es de entre 50 μm y 5 nm. En otra realización el tamaño del polvo de nitruro de boro es de entre 50 μm y 10 nm, preferiblemente de entre 50 μm y 50
25 nm y más preferiblemente entre 10 μm y 100 nm.

El procedimiento de la presente invención no emplea disolventes.

El “sustrato” de la presente invención es sólido. Los términos “sustrato sólido” y “sustrato” se emplean indistintamente en este texto. En una realización los dos sustratos sólidos entre los cuales se emplaza el polvo de material multicapa son de distinto material. En otra realización preferida, los dos sustratos sólidos entre los cuales se emplaza el polvo de material
30

multicapa son del mismo material. Los sustratos pueden estar formados por los siguientes materiales:

a) materiales inorgánicos, como por ejemplo,

(i) materiales semiconductores,

5 (ii) materiales dieléctricos;

(iii) metales; o

b) otros materiales.

En una realización preferida, el sustrato sobre el que se forma la lámina es inorgánico.

10

En una realización al menos un sustrato está formado por un material semiconductor. En una realización preferida el material semiconductor se selecciona del grupo que consiste en silicio y carburo de silicio. En una realización al menos un sustrato está formado por cristal de silicio.

15

En una realización al menos un sustrato está formado por un material dieléctrico. En una realización preferida el material dieléctrico se selecciona del grupo que consiste en cerámica, mica y vidrio. Los materiales cerámicos pueden ser de tipo óxido, no-óxido o compuesto. En una realización preferida el material cerámico es porcelana. En una
20 realización particular el material cerámico es de tipo óxido, preferiblemente de óxido metálico de metal de transición. En una realización particular el material cerámico es de tipo óxido y se selecciona de entre alúmina, óxido de berilio, óxido de cerio, óxido de zinc y zirconia (también llamado dióxido de zirconio).

25 En una realización al menos un sustrato está formado por un material metálico (de metal), donde el metal puede ser cobalto, cobre, plata, oro, hierro, platino o paladio, preferiblemente cobalto.

En otra realización al menos un sustrato está formado por otro material diferente a los
30 materiales inorgánicos descritos anteriormente seleccionado del grupo que consiste en plástico, papel y madera.

La superficie original del sustrato sobre la que se va a formar la lámina con el proceso de la invención tiene una rugosidad de entre 0,2 y 2 nm, preferiblemente menor de 1 nm, preferiblemente de entre 0,3 nm y 0,5 nm, y más preferiblemente menor de 0,5 nm. La superficie es preferiblemente plana.

5

El sustrato puede tener cualquier dureza, por ejemplo mayor de 1 en la escala de Mohs. En una realización preferida, el sustrato tiene una dureza de entre 4,5 y 10 en la escala de Mohs. En una realización más preferida, el sustrato tiene una dureza al menos de 7 en la escala de Mohs.

10

El grosor del sustrato es irrelevante para la presente invención. El área superficial del sustrato es relevante para calcular la cantidad de polvo necesaria para obtener una lámina de material formada por tiras de entre 1 a 5 capas.

15 En una realización preferida al menos un sustrato es una oblea de cristal de silicio. En otra realización preferida, los dos sustratos son obleas de cristal de silicio.

20 La fricción entre las superficies de los sustratos se puede realizar en cualquier dirección, por ejemplo circular, lineal, formando triángulos, cuadrados, etc. y en cualquier ángulo respecto a la superficie terrestre, en vertical o en horizontal.

No se necesita mucha fuerza para realizar la presión. Por ejemplo, la presión que realizan dos dedos de una misma mano (por ejemplo, pulgar e índice) sobre los sustratos al realizar el movimiento de fricción de manera manual es suficiente para obtener las láminas de la presente invención. Es decir, la presión mínima podría tener un valor de alrededor de 0.1 kPa (100 Pa), que es la que se conoce que pueden hacer los dedos de la mano. En una realización la fricción se realiza de forma manual. En otra realización la fricción se realiza de forma mecánica.

30 La fricción se realiza en varios ciclos de fricción. Un "ciclo de fricción" se define como el movimiento de fricción que se realiza entre los sustratos para volver a una posición inicial y que se repite consecutivamente. El número de repeticiones o ciclos depende de las siguientes características:

- La presión o fuerza aplicada al realizar la fricción:

La presión y el número de ciclos son inversamente proporcionales.

- En una realización particular donde se hace la fricción de manera manual, es decir, entre 0.1 kPa y 1 kPa, se pueden obtener tiras sueltas con 20-50 ciclos, pero para obtener las láminas de la invención son necesarios entre 400 y 1000 ciclos, preferiblemente más de 500 ciclos.
- En una realización particular donde se hace la fricción de manera mecánica, por ejemplo, con una presión de entre 1.1 kPa y 500 kPa, se necesitan pocos ciclos para obtener las láminas de la invención, preferiblemente menos de 100 ciclos, más preferiblemente menos de 50 ciclos.

- El tamaño del polvo de material multicapa:

En una realización en la que se emplean sustratos de silicio, la fricción se realiza de forma manual y el polvo de grafito tiene un tamaño de entre 50 nm y 50 μm , el número de ciclos puede variar de desde 10 hasta 2000 ciclos respectivamente.

- La cantidad de polvo y la dureza del sustrato.

Se emplea la cantidad de polvo calculada en función del área superficial, tal y como se ha comentado anteriormente. Se hace notar que en el caso de que se empleen sustratos de gran dureza, es decir, sustratos con una dureza mayor de 4, preferiblemente mayor de 4,5 en la escala de Mohs, por ejemplo el silicio que presenta una dureza de 7 en la escala de Mohs, si se añade más cantidad de polvo de material multicapa no es tan importante ya que el polvo sobrante caerá de entre los sustratos durante el procedimiento de fricción. Sin embargo, cuando se emplean sustratos de baja dureza, es decir una dureza menor de 4 en la escala de Mohs, por ejemplo la mica que presenta una dureza de 2,8 en la escala de Mohs, el uso de la mínima cantidad de polvo en relación con la superficie de sustrato es imprescindible para evitar que se formen aglomeraciones de polvo sobre el sustrato. Además, cuando se emplean sustratos de baja dureza es preferible emplear presiones bajas de fricción, preferiblemente 200 Pa o menores.

- La velocidad de los ciclos de fricción.

De los ejemplos realizados los investigadores consideran que el aumento en la velocidad de la fricción podría tener un efecto similar al del aumento de la presión, es decir, al aumentar la velocidad de la fricción aumenta el número de tiras por ciclo de

fricción y disminuye el número de ciclos necesarios. Además, parece haber otra similitud, y es que cuando se utilizan dos sustratos de silicio y se aumenta mucho la velocidad y/o la presión no se pueden realizar los ciclos de fricción necesarios para obtener las láminas dado que durante la fricción las dos láminas formadas en cada uno de los sustratos tienden a unirse, bloqueándose por tanto la fricción.

La velocidad de fricción preferida es de entre 5 y 100 cm/s, en otra realización la velocidad de fricción es de entre 10 y 50 cm/s. En otra realización la velocidad de fricción es de entre 10 y 30 cm/s. Estas velocidades son aproximadas y están calculadas para sustratos con un área superficial de 1 cm².

En una realización preferida, en el procedimiento se realiza adicionalmente un paso c) que comprende retirar la lámina obtenida tras el paso b) sobre el al menos un sustrato sólido sobre el que se ha formado dicha lámina. Dicho paso c) se puede realizar por cualquier método de transferencia conocido en la técnica, preferiblemente por el método conocido en la técnica de la cinta adhesiva (papel celo o fixo) (ver ejemplo 6).

Tal como se usa en el presente documento, el término “aproximadamente” significa una ligera variación del valor especificado, preferiblemente dentro del 10 por ciento del valor especificado. No obstante, el término “aproximadamente” puede significar una mayor tolerancia de variación dependiendo de, por ejemplo, la técnica experimental usada. El experto entiende dichas variaciones de un valor especificado y éstas se encuentran dentro del contexto de la presente invención. Además, para proporcionar una descripción más concisa, algunas de las expresiones cuantitativas facilitadas en el presente documento no van calificadas con el término “aproximadamente”. Se entiende que, se use o no de manera explícita el término “aproximadamente”, cada cantidad dada en el presente documento pretende referirse al valor dado real, y también pretende referirse a la aproximación de tal valor dado que se deduciría de manera razonable basándose en la experiencia común en la técnica, incluyendo equivalentes y aproximaciones debidas a las condiciones experimentales y/o de medición para tal valor dado.

Estos aspectos y realizaciones preferidas de la misma se definen también adicionalmente en las reivindicaciones.

Con el fin de facilitar la comprensión de las ideas precedentes, se describen a continuación algunos ejemplos de los procedimientos experimentales y ejemplos de realización de la presente invención. Dichos ejemplos son de carácter meramente ilustrativo.

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1. Influencia de la fricción en la formación de nano-bandas y láminas de grafeno obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención

Se colocan al menos 200 ng (2 ng/mm^2) de grafito en polvo (tamaño de dominio cristalino = 19,5 nm, obtenido por un proceso de molienda) o polvo de tamaño de dominio cristalino = 10 47,1 nm (calidad comercial Merck)) entre 2 obleas de silicio (rugosidad media de 0,5 nm en 15 micras y dureza 7 en la escala Mohs). Las obleas de silicio presentan una capa de dióxido de silicio inferior a 5nm.

Las obleas de silicio de los ejemplos son obleas de silicio de 4 pulgadas de diámetro pre-cortadas en fragmentos cuadrados de 10mm de lado (superficie = 100 mm^2) (en concreto, 15 se venden pre-cortadas en 55 fragmentos).

Por lo tanto, la concentración de polvo por unidad de superficie es $200\text{ng}/100\text{mm}^2 = 2 \text{ ng/mm}^2$. La fricción se realiza manualmente de manera concéntrica con diferentes ciclos de fricción: 250 (Fig. 6a), 400 (Fig. 2a), 500 (Fig. 1 and 6b), 800 (Fig. 2b), 1000 (Fig. 6c) y 2000 (Fig. 6d) y también con diferente presión aplicada durante la fricción: 100 Pa (Fig. 5a), 200 20 Pa (Fig. 1-4 y 6) y 3 kPa (Fig. 5b).

La Fig. 2a muestra que en el caso de pocos ciclos de fricción (400 o menos) se forman sobre la oblea de silicio puntos de grafito, así como nano-bandas de grafeno multicapa o de pocas capas (<5) (ver también Fig. 6a). Al incrementar el número de ciclos de fricción, los puntos de grafito desaparecen y aumenta el número de nano-bandas de grafeno (Fig. 2b y 25 Figura 6a y 6b). Después de 500 ciclos de fricción o más se obtienen únicamente láminas de grafeno monocapa o de pocas capas (Fig. 1).

Las figuras 1 a 3 muestran la formación sobre obleas de silicio de nano-bandas monocapa y de pocas capas (Fig. 2a y 3) y láminas (Fig. 1 y Fig. 2b), las cuales se pueden diferenciar mediante microscopía óptica (Fig. 1, 5 y 6), microscopía electrónica de barrido (Fig. 2), 30 microscopía de fuerzas atómicas (Fig. 3), espectroscopía Raman (Fig. 4) y caracterización eléctrica (curvas I-V, Fig. 11).

Estos resultados confirman que la formación de nano-bandas y láminas de grafeno depende del número de ciclos de fricción.

Ejemplo 2. Influencia de la presión aplicada sobre la formación de nano-bandas de grafeno obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención

En la Fig. 5 se muestra que la aparición de nano-bandas de grafeno monocapa y de pocas capas (<5) sobre las obleas de silicio depende de la presión aplicada durante la fricción. En el caso de presiones pequeñas aplicadas manualmente (aprox. 200 Pa) se obtienen principalmente puntos de grafito y unas pocas nano-bandas de grafeno sobre la oblea de silicio (Fig. 5 a). Al aumentar la presión aplicada (aprox. 3 kPa) y para el mismo número de ciclos de fricción, desciende la cantidad de puntos de grafito y se forman principalmente nano-bandas de grafeno sobre la oblea de silicio (Fig. 5 b).

Estos resultados confirman que el número (densidad) de las nano-bandas depende de la presión aplicada.

Por lo tanto, el número de nano-bandas de grafeno depende tanto del número de ciclos de fricción como de la presión aplicada en la fricción.

Ejemplo 3. Influencia de los ciclos de fricción y de la presión aplicada sobre la formación de nano-bandas de nitruro de boro obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención

Se colocan al menos 200 ng ($200\text{ng}/100\text{mm}^2 = 2 \text{ ng}/\text{mm}^2$) de nitruro de boro hexagonal en polvo (tamaño de dominio cristalino = 184nm, calidad comercial Goodfellow) entre dos obleas de silicio (de 10 mm de lado (superficie = 100 mm^2), rugosidad aproximada = 0,5 nm en 15 micras; dureza en la escala Mohs = 7) con una capa de dióxido de silicio con espesor inferior a 5nm y se realizan manualmente 1000 ciclos de fricción.

La Fig. 7 muestra que se forman sobre la oblea de silicio nano-bandas de nitruro de boro, tanto monocapa como de unas pocas capas. Estas nano-bandas de nitruro de boro de una capa (monocapa), de pocas capas (entre 2 y 4 capas) o multicapas se pueden diferenciar mediante microscopía óptica (Fig. 7) y espectroscopía Raman (Fig. 9).

Las características de las nano-bandas de nitruro de boro depende, al igual que ocurre con las nano-bandas de grafeno, de la presión aplicada y del número de ciclos de fricción.

Por lo tanto, estos resultados confirman que esta tecnología es universal y permite la obtención de nano-bandas y láminas de grafeno, nitruro de boro y cualquier otro material bidimensional.

Ejemplo 4. Formación de nano-bandas de diferentes materiales atómicos bidimensionales en la misma oblea de silicio obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención

Método 1

Se colocan al menos 200 ng (2 ng/mm²) de nitruro de boro hexagonal en polvo (tamaño de dominio cristalino = 184nm, calidad comercial Goodfellow) entre dos obleas de silicio (de 10mm de lado (superficie = 100 mm²), rugosidad aproximada = 0,5 nm en 15 micras; dureza en la escala Mohs = 7) con una capa de dióxido de silicio con espesor inferior a 5 nm y se realizan manualmente 1000 ciclos de fricción. Después de la formación de estas nano-bandas de nitruro de boro, se paran los ciclos de fricción y se coloca 200 ng (2 ng/mm²) (o más) de grafito en polvo (obtenido por molienda del producto comercial Merck; tamaño de dominio cristalino = 19,5nm) sobre la oblea de silicio conteniendo las nano-bandas de nitruro de boro. Se continúa con el proceso de fricción manual (800 ciclos). Como resultado, se obtienen sobre la misma oblea de silicio tanto nano-bandas de nitruro de boro como de grafeno (Fig. 8).

En la Fig. 8 se muestran las nano-bandas de grafeno y de nitruro de boro sobre una oblea de silicio (presión aplicada con los dedos, aproximadamente 200 Pa). El número de ciclos de fricción concéntricos son de 1000 para el nitruro de boro y de 800 para el polvo de grafito.

Método 2

Se hace una mezcla homogénea al 50% de polvo de nitruro de boro hexagonal (calidad comercial Goodfellow; tamaño de dominio cristalino = 184 nm) y de polvo de grafito (obtenido por molienda del producto comercial Merck; tamaño de dominio cristalino = 19,5 nm). Esta mezcla se coloca entre dos obleas de silicio (rugosidad aproximada = 0,5 nm en 15 micras; dureza en la escala Mohs = 7) con una capa de dióxido de silicio con espesor inferior a 5 nm y se realizan manualmente 800 ciclos de fricción. Como resultado, se obtienen conjuntamente nano-bandas de nitruro de boro y de grafeno (Figura 13).

En la figura 13 se muestran nano-bandas de grafeno y de nitruro de boro sobre una oblea de silicio. El número de ciclos de fricción es de 800. La fricción se realiza en una mezcla al 50% de polvo de nitruro de boro hexagonal y de polvo de grafito.

Estos resultados confirman que la metodología propuesta en la presente invención permite obtener nano-bandas de diferentes materiales atómicos bidimensionales en el mismo sustrato.

Ejemplo 5. Formación de heteroestructuras y superredes de diferentes materiales atómicos 2D obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención

Después de obtener nano-bandas de grafeno y la posterior fricción de polvo de nitruro de boro hexagonal sobre la misma oblea de silicio mediante el procedimiento de la presente

invención, se observa la formación de nanoestructuras mixtas de grafeno / nitruro de boro en las zonas de cruce entre las nano-bandas de grafeno y las de nitruro de boro (Figuras 8 y 13). Por lo tanto, queda de manifiesto que mediante la repetición continuada del proceso de fricción con polvos de diferentes materiales atómicos bidimensionales se forman heteroestructuras en las áreas de cruce entre nano-bandas.

Es posible obtener láminas de diferentes materiales atómicos bidimensionales sobre una lámina de grafeno (Figura 1) mediante la fricción posterior con otros materiales pulverulentos, formándose superredes de materiales atómicos bidimensionales que consisten en varias láminas de grafeno, nitruro de boro u otros materiales atómicos bidimensionales.

Ejemplo 6. Transferencia de nano-bandas de materiales atómicos 2D obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención de un sustrato a otro.

Las nano-bandas obtenidas sobre obleas de silicio pueden retirarse de la oblea mediante el uso de cinta adhesiva (celo). Para ello, la cinta adhesiva se pega en la superficie de la oblea de silicio que contiene nano-bandas y se retira de la superficie. Durante este proceso, las nano-bandas se pegan a la cinta adhesiva. Después de pegar la cinta adhesiva sobre la superficie limpia de otra oblea de silicio, se observa que las nano-bandas de grafeno son transferidas a esta segunda oblea de silicio.

En la Fig. 10 se muestran nano-bandas de grafeno monocapa transferidas desde la superficie de la oblea de silicio a otra superficie limpia (de silicio u otro material) mediante el uso de cinta adhesiva.

Estos resultados confirman que es posible transferir nano-bandas de grafeno o de otro material atómico bidimensional obtenido por el procedimiento que se ha descrito en esta invención desde una superficie de silicio a otro sustrato mediante el uso de cinta adhesiva.

Ejemplo 7. Procedimiento empleando sustratos de diferente material: silicio y mica

Se colocan al menos 200 ng (2 ng/mm^2) de grafito en polvo (tamaño de dominio cristalino = 19,5 nm, obtenido por un proceso de molienda) o polvo de tamaño de dominio cristalino = 47,1 nm (calidad comercial Merck) entre 1 oblea de silicio (rugosidad media de 0,5 nm en 15 micras y dureza 7 en la escala Mohs) y un disco de mica (moscovita grado V1, 9,5 mm de diámetro y dureza 2,8 en la escala Mohs). La oblea de silicio presenta una capa de dióxido de silicio inferior a 5nm.

Por lo tanto, la concentración de polvo por unidad de superficie es $200\text{ng}/100\text{mm}^2 = 2\text{ ng}/\text{mm}^2$. La fricción se realiza manualmente de manera concéntrica con diferentes ciclos de fricción: 250 , 400, 500 (Fig. 13), 800, 1000.

En la figura 13 se pueden observar tiras de grafeno monocapa y de pocas capas (de entre 2 y 4 capas), así como también alguna tira multicapa. Las tiras multicapa se eliminan al aumentar el número de ciclos de fricción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para obtener una lámina de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o una lámina de mezclas de los mismos; donde dicha lámina está formada por un conjunto de tiras, donde dichas tiras consisten en de una a cinco
5 capas de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno o de disulfuro de tungsteno, donde dichas capas presentan un espesor monoatómico o monomolecular, y donde dicho procedimiento comprende:
- a) emplazar polvo de al menos un material multicapa seleccionado del grupo que consiste en grafito, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno, entre dos
10 sustratos sólidos, y
- b) hacer friccionar las superficies de dichos sustratos entre ellas y con dicho polvo, estando emplazado dicho polvo entre ellas,
- para formar la mencionada lámina sobre la superficie de al menos uno de los sustratos sólidos.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende adicionalmente una etapa c) que comprende retirar la lámina obtenida tras el paso b) sobre la superficie del al menos uno de los sustratos sólidos sobre el que se ha formado dicha lámina.
3. Procedimiento para recubrir un sustrato con una lámina de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o con una lámina de mezclas de los
20 mismos; donde dicha lámina está formada por un conjunto de tiras, donde dichas tiras consisten en de una a cinco capas de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno o de disulfuro de tungsteno, donde dichas capas presentan un espesor monoatómico o monomolecular, y donde dicho procedimiento comprende:
- a) emplazar polvo de al menos un material multicapa seleccionado del grupo que consiste
25 en grafito, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno, entre dos sustratos sólidos, siendo al menos uno de ellos el sustrato cuya superficie se quiere recubrir, y
- b) hacer friccionar las superficies de dichos sustratos entre ellas y con dicho polvo, estando emplazado dicho polvo entre ellas,

para formar la lámina sobre la superficie del sustrato sólido que se quiere recubrir.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde al menos uno de los sustratos sólidos tiene una rugosidad de entre 0,2 nm y 2 nm.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los dos sustratos sólidos entre los cuales se emplaza el polvo de material multicapa son del mismo material o son de distinto material.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde al menos uno de los sustratos sólidos tiene una dureza de entre 4,5 y 10 en la escala de Mohs.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde al menos uno de los sustratos sólidos es de un material seleccionado del grupo que consiste en:
 - a) materiales inorgánicos, seleccionados del grupo que consiste en
 - (i) materiales semiconductores,
 - (ii) materiales dieléctricos; y
 - (iii) metales; o
 - 15 b) otros materiales seleccionados del grupo que consiste en plástico, papel y madera.
8. Procedimiento según la reivindicación 7 donde el sustrato sólido es un material semiconductor seleccionado del grupo que consiste en silicio y carburo de silicio.
9. Procedimiento según la reivindicación 7 donde el sustrato sólido sobre el cual se forma la lámina es un material inorgánico de metal seleccionado del grupo que consiste en cobalto, cobre, plata, oro, hierro, platino y paladio.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde las tiras y/o las capas tienen entre 5 nm y 50 μ m de ancho.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el polvo de material multicapa tiene un tamaño medio de partícula de entre 5 nm y 50 μ m.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la lámina de grafeno está formada por una red de tiras, donde dichas tiras comprenden a su vez una, dos, tres, cuatro o cinco capas de espesor monoatómico de grafeno.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el polvo de material multicapa es polvo de grafito.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11 donde el polvo de material multicapa es una mezcla de polvo de al menos dos materiales seleccionados del grupo que consiste en grafito, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde se emplean entre 0,25 y 5 nanogramos de polvo por mm^2 de área superficial del sustrato sobre el que se va a formar una lámina.

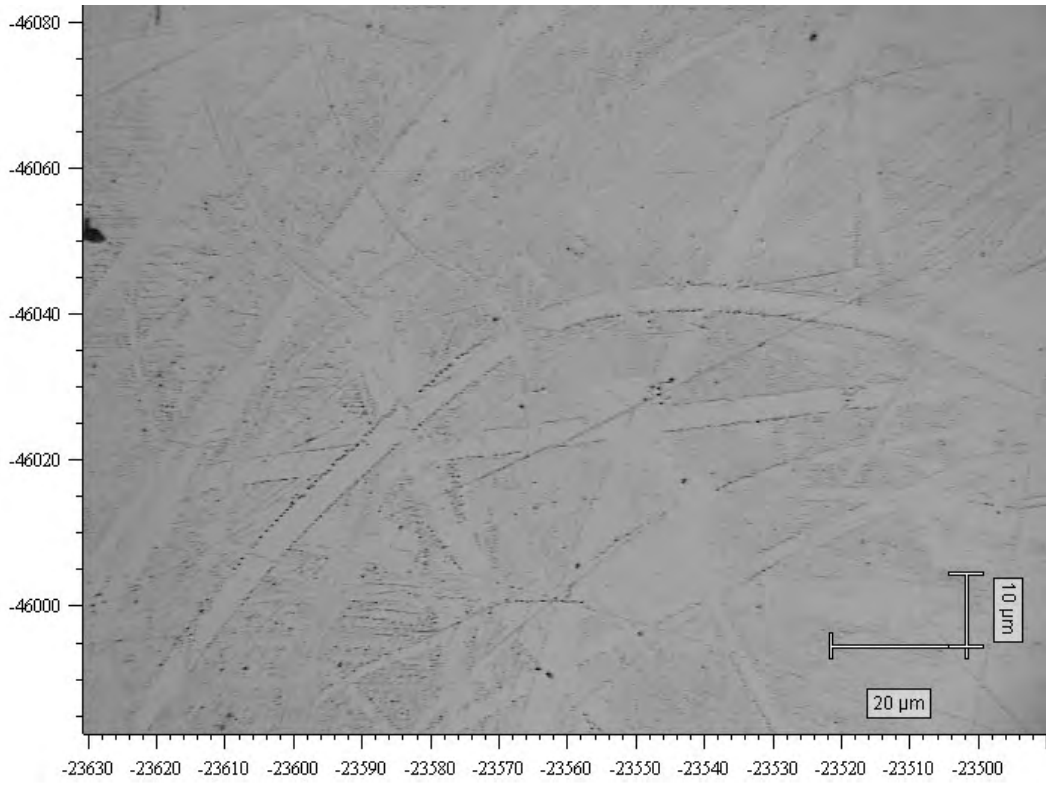


Fig. 1

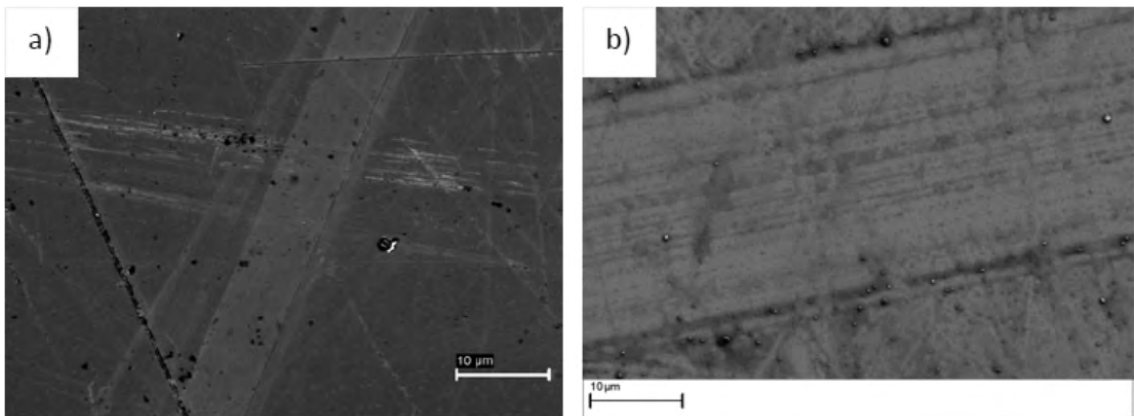


Fig. 2

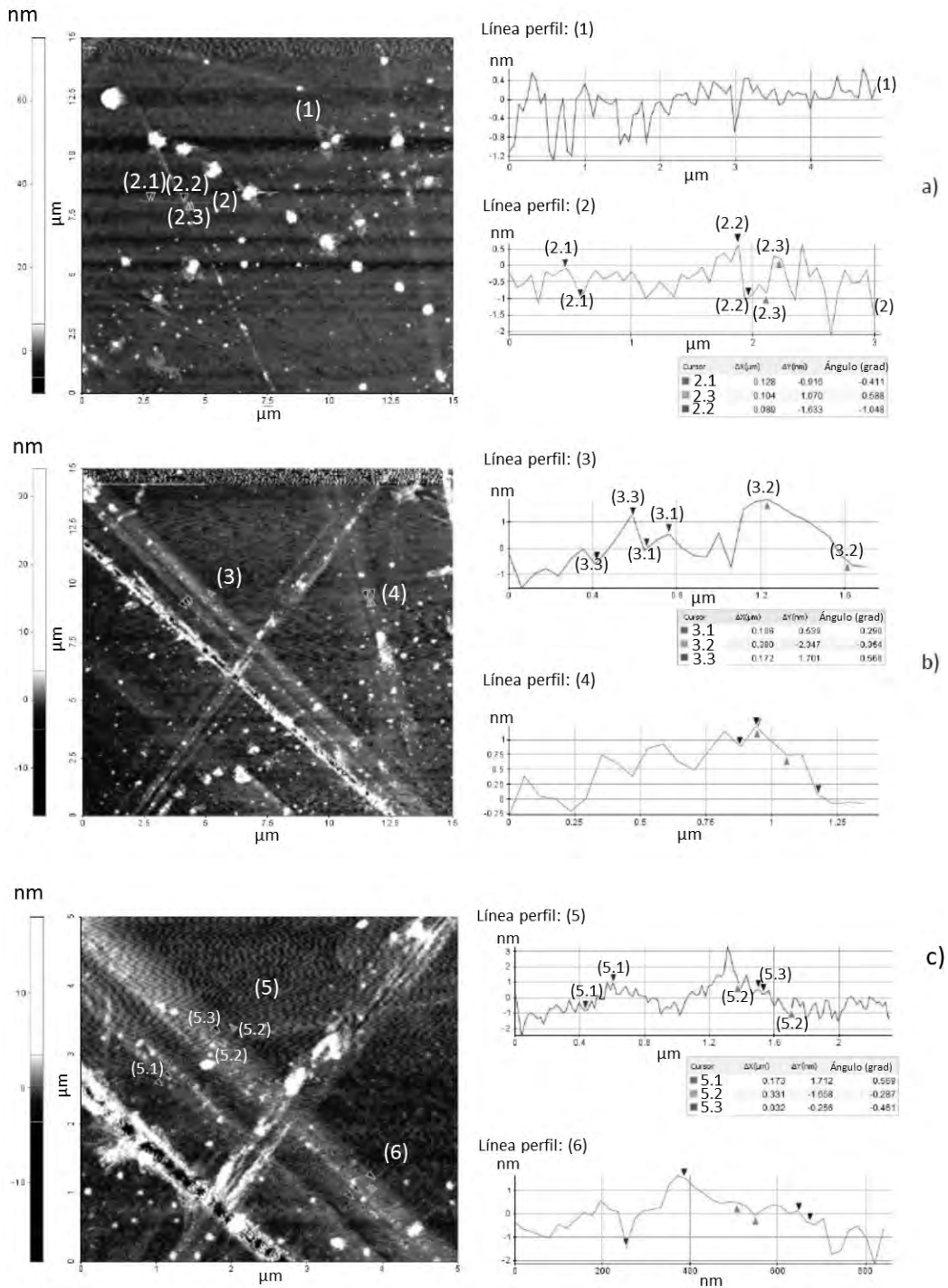


Fig. 3

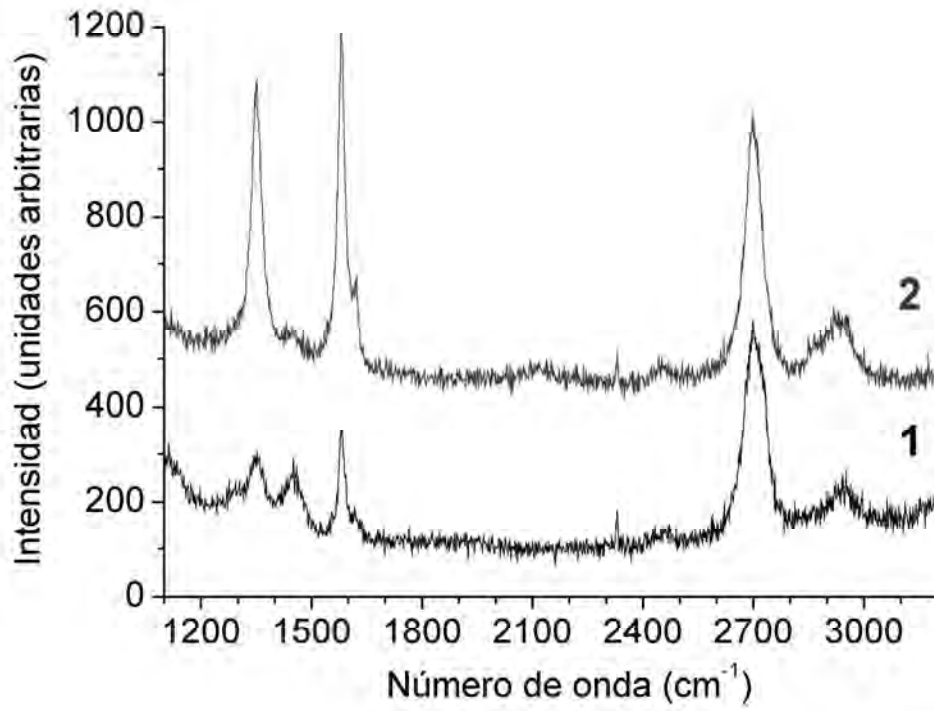


Fig. 4

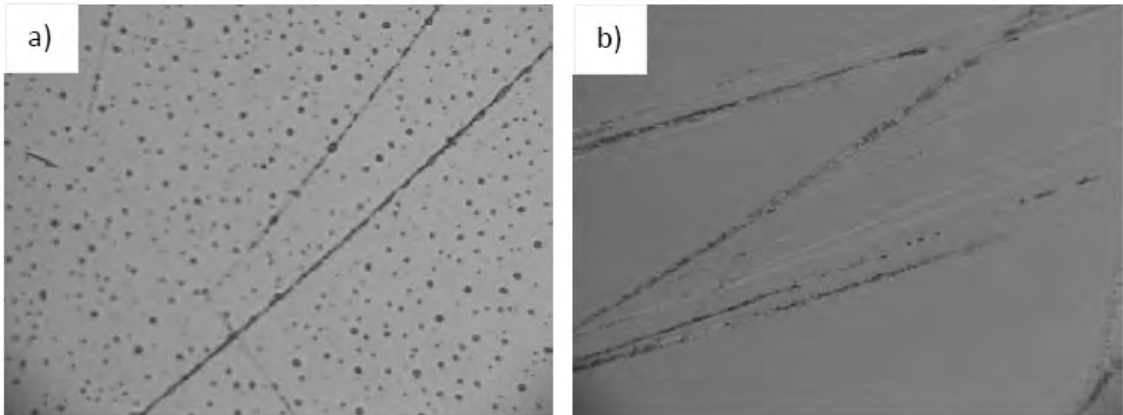


Fig. 5

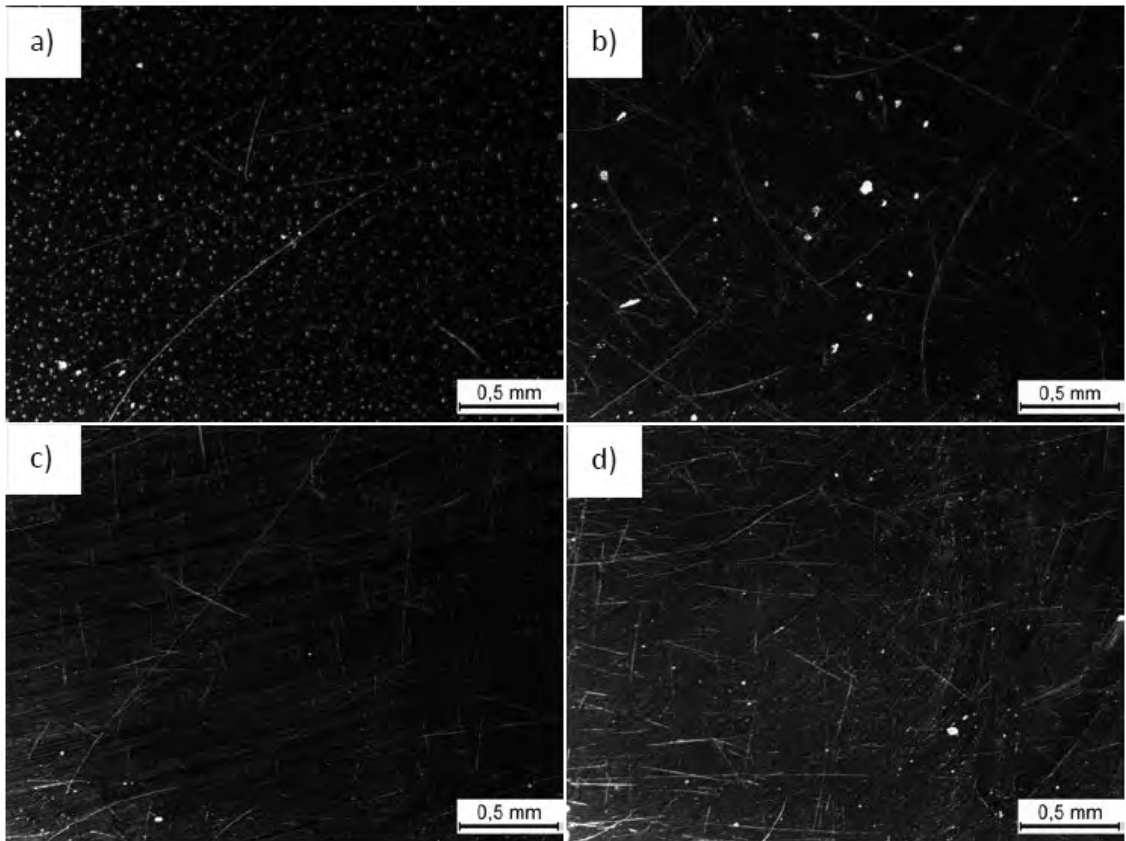


Fig. 6

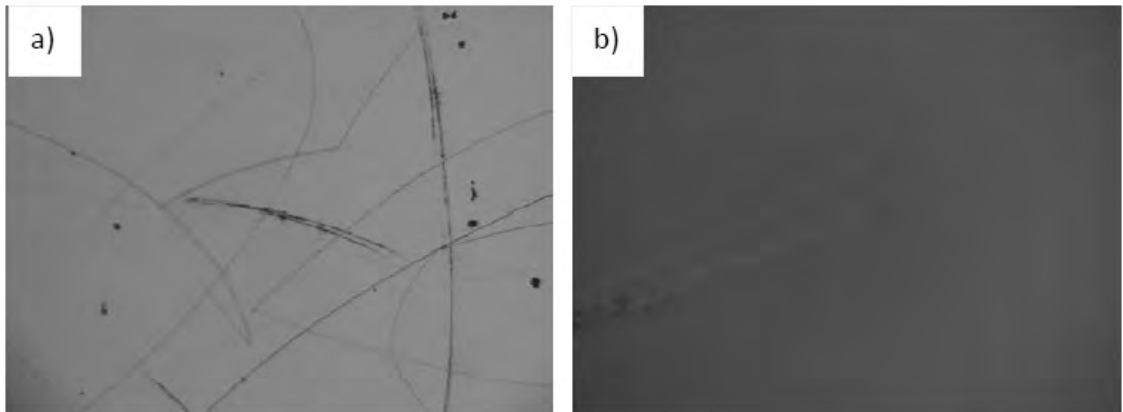


Fig. 7

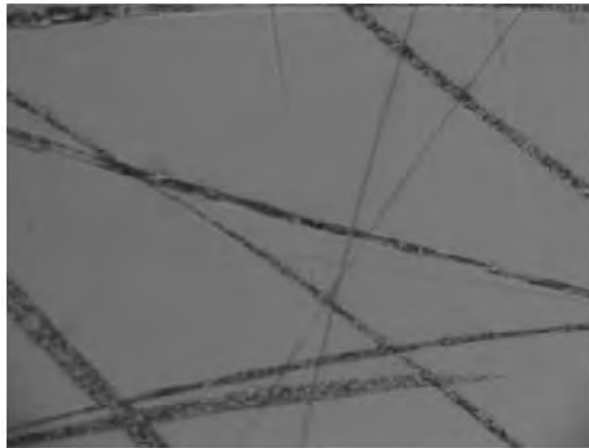


Fig. 8

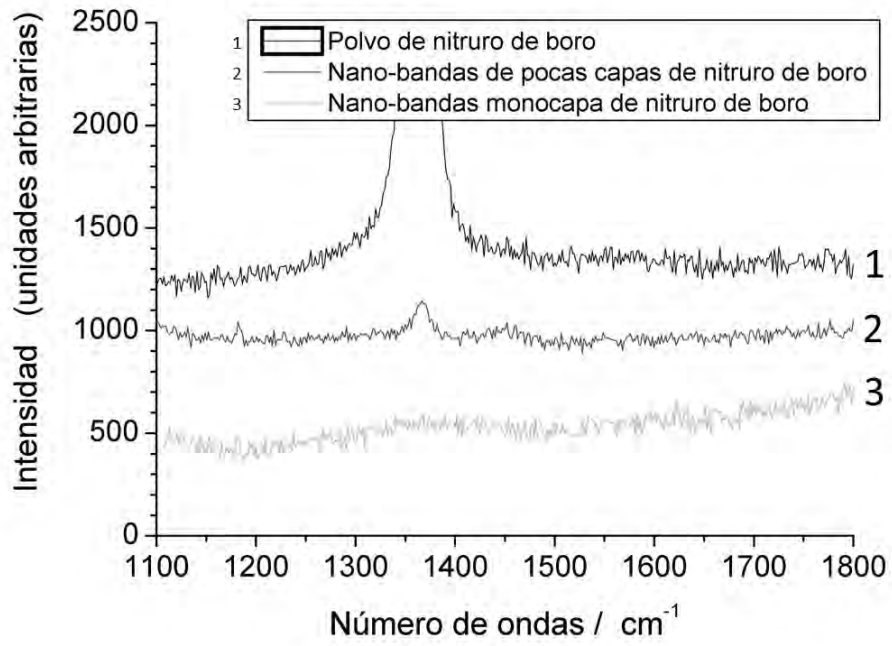


Fig. 9

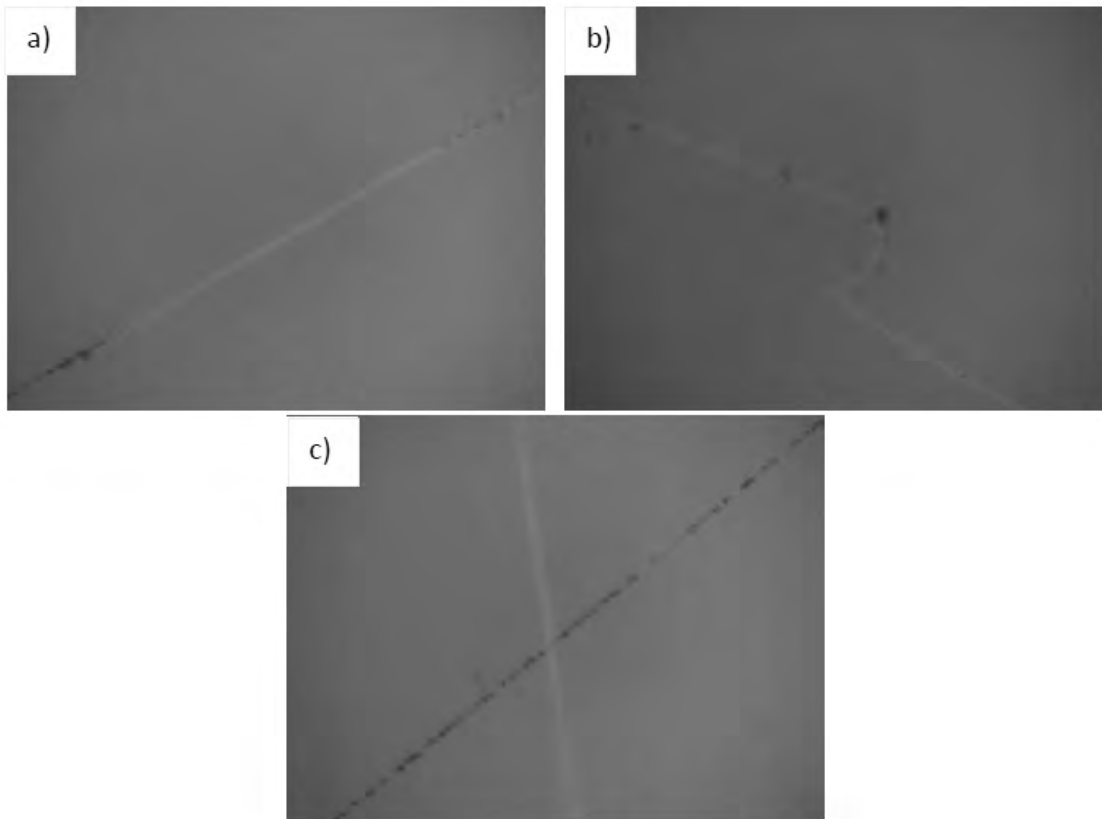


Fig. 10

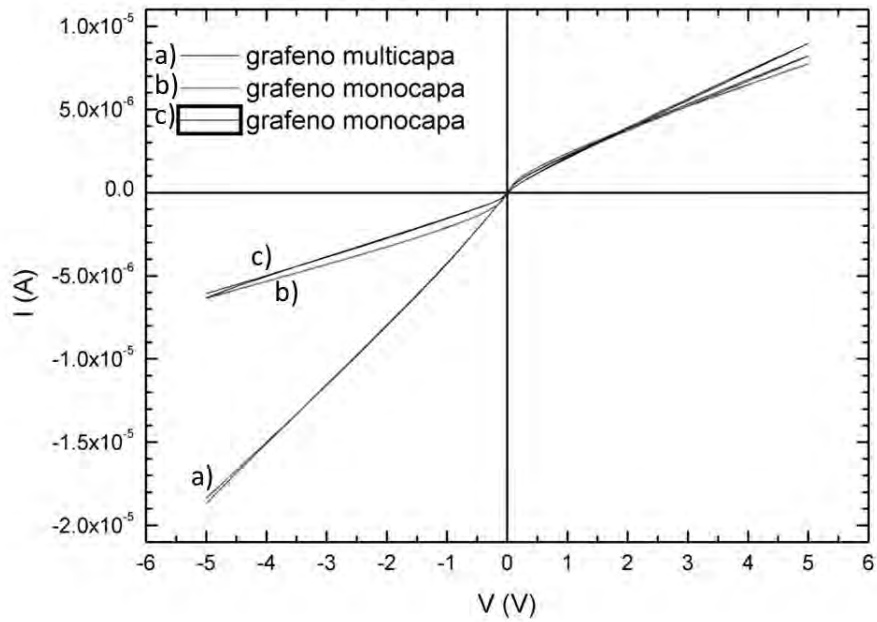


Fig. 11

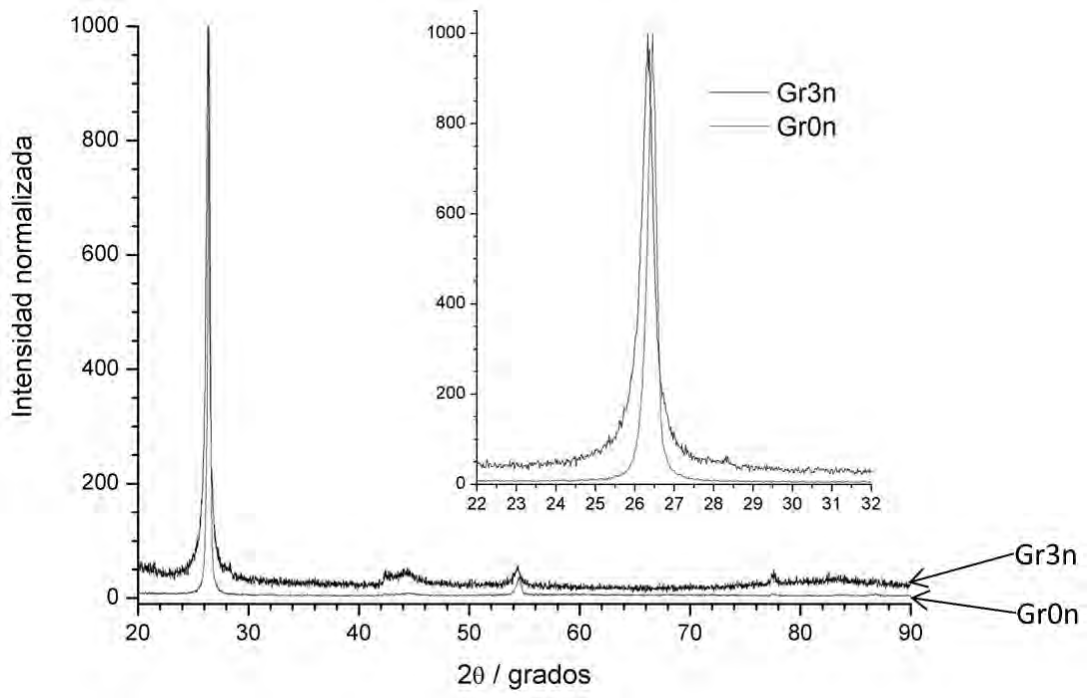


Fig. 12

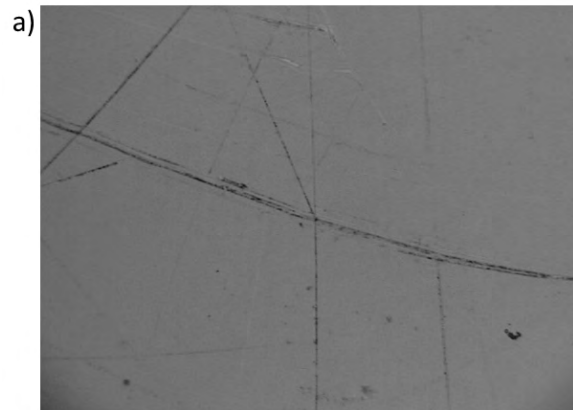


Fig. 13



Fig. 14



- ②① N.º solicitud: 201431974
②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.12.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	YU, Yan, et al. Universal ultrafast sandpaper assisting rubbing method for room temperature fabrication of two-dimensional nanosheets directly on flexible polymer substrate. Applied Physics Letters, 2012, vol. 101, no 7, p. 073113; página 073113-1, anexo.	1-15
A	CHEN, Jintao, et al. Graphene layers produced from carbon nanotubes by friction. Carbon, 2012, vol. 50, no 5, p. 1934-1941; apartado 2.	1-15
A	MAILIAN, A. R.; SHMAVONYAN, G. Sh; MAILIAN, M. R. Self-Organized Graphene/Graphite Structures Obtained Directly on Paper. arXiv preprint arXiv:1402.3929, [en línea], 17 de Febrero 2014 [recuperado el 04.05.2015]. Recuperado de internet: < http://arxiv.org/abs/1402.3929 > http://arxiv.org/abs/1402.3929 >; todo el documento.	1-15

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
08.05.2015

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B31/02 (2006.01)
C01B35/14 (2006.01)
C01G39/06 (2006.01)
C01G41/00 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)
B32B33/00 (2006.01)

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

C01B, C01G, B82Y, B32B

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

INVENES, EPODOC, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.05.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO

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	YU, Yan, et al. Applied Physics Letters, vol. 101, no 7, p. 073113; página 073113-1.	2012
D02	CHEN, Jintao, et al. Carbon, vol. 50, no 5, p. 1934-1941; apartado 2.	2012
D03	MAILIAN, A. R.; SHMAVONYAN, G. Sh; MAILIAN, M. R. arXiv preprint arXiv:1402.3929. Recuperado de internet: < http://arxiv.org/abs/1402.3929 >	17.02.2014

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 obtener una lámina de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o una lámina mezcla de los mismos.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de nanoláminas sobre un sustrato polimérico flexible que comprende emplazar el polvo comercial de grafito, h-Bn, WS₂ y MoS₂, friccionarlos entre dos láminas de papel de lija, fabricar la nanolámina friccionando el papel de lija contra el sustrato polimérico de policarbonato y limpiar con ultrasonidos los residuos (página 073113-1, anexo).

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de láminas de grafeno a partir de la fricción de nanotubos de carbono multipared. En concreto, se friccionan los nanotubos de carbono multipared sobre vidrio esmerilado bajo carga constante de 0.06N/m² y una velocidad de movimiento de 0.5m/s.

En el documento D03 se estudian las propiedades de láminas de grafeno/grafito obtenidas a partir de la fricción secuencial de grafito apilado sobre sustratos aislantes o semiconductores (apartado Experiment).

Ninguno de los documentos D01-D03 ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento para obtener una lámina de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o una lámina mezcla de los mismos en el que la lámina esté formada por un conjunto de tiras donde dichas tiras consisten en 1-5 capas de grafeno, de nitruro de boro, de disulfuro de molibdeno, de disulfuro de tungsteno o mezclas a partir de la fricción de las superficies de dos sustratos entre los cuales se ha emplazado el polvo de al menos uno de dichos compuestos.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-15 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)