

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 604**

51 Int. Cl.:

**C01B 31/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2013** **E 13382051 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016** **EP 2767511**

54 Título: **Procedimiento de obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.06.2017**

73 Titular/es:

**GRUPO ANTOLÍN INGENIERÍA, S.A. (100.0%)**  
**Carretera Madrid-Irún, Km. 244,8**  
**09007 Burgos, ES**

72 Inventor/es:

**MERINO SÁNCHEZ, CÉSAR;**  
**MERINO AMAYUELAS, MARÍA DEL PILAR;**  
**VÁZQUEZ FERNÁNDEZ-PACHECO, ESTER;**  
**LEÓN CASTELLANOS, VERÓNICA y**  
**DEL RÍO CASTILLO, ANTONIO ESAÚ**

74 Agente/Representante:

**CAPITAN GARCÍA, Nuria**

**ES 2 615 604 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

Procedimiento de obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido

### 5 **Campo técnico de la Invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido.

10 Caracteriza la invención un procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido que se lleva a cabo evitando el uso de reactivos oxidantes, como por ejemplo los utilizados para provocar procesos de intercalación y exfoliación, generalmente peligrosos y difíciles de controlar, y el uso de surfactantes para evitar la agregación de las partículas obtenidas.

15 Caracteriza la invención la utilización de una pasta base para la obtención de una dispersión de plaquetas de grafeno en un líquido, la cual comprende nanofibras de carbono, polvo intercalante y líquido ligante, donde las nanofibras de carbono tienen una estructura en forma de una cinta continua enrollada en espiral entorno y a lo largo del eje principal de cada una de las nanofibras de carbono, donde dicha cinta está formada por un apilamiento de un número reducido de capas grafiticas.

20 Caracteriza la invención la aplicación de esfuerzos de compresión y de cizalla sobre la pasta base que favorecen la fragmentación, la intercalación y la exfoliación de las nanofibras de carbono contenidas en la misma.

25 Adicionalmente caracteriza la invención la aplicación de energía mediante un proceso físico para obtener una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido.

### **Antecedentes de la Invención**

30 El grafeno 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.

35 En el caso de apilamientos de hasta diez capas grafiticas, las propiedades electrónicas de los materiales grafiticos son lo suficientemente singulares y próximas a las del grafeno puro como para que sean interesantes desde el punto de vista industrial.

40 En la práctica, se admite el uso del término grafeno para identificar materiales grafiticos formados por apilamientos de hasta diez capas grafiticas, admitiéndose el uso del término grafeno cuando el número de capas apiladas es inferior a once, y preferiblemente para apilamientos de menos de seis capas.

45 Uno de los métodos conocidos para la síntesis de grafeno, es por ejemplo la deposición química en fase vapor (CVD). Mediante este método, el grafeno crece vía deposición química en fase vapor de hidrocarburos sobre un sustrato metálico.

Esta técnica descrita para la síntesis del grafeno se lleva a cabo a pequeña escala para la obtención de pequeñas cantidades, por ejemplo para su uso en laboratorios.

50 Actualmente, para la producción de grandes cantidades de grafeno, por ejemplo para su uso industrial, es habitual la utilización de métodos de ataque químico seguidos de una exfoliación mediante procesos térmicos o mediante ultrasonidos.

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

En el óxido de grafito, las capas grafiticas se corrugan debido a la alta oxidación (formación de grupos epóxidicos, hidróxicos, carboxílicos, etc.), separando las capas, llegando al menos a duplicar la distancia interplanar, haciendo así más fácil la posterior exfoliación.

60 El proceso de exfoliación del óxido de grafito para obtener óxido de grafeno, consiste en la aportación de energía, normalmente en un medio líquido, mediante la aplicación de ultrasonidos, por tratamientos térmicos o de microondas, con el objeto de obtener nanoplaquetas de grafeno de una sola capa grafitica o en su defecto un número reducido de capas.

Durante los cinco 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 gráficas apiladas que el grafito, resultando así un material precursor de mayor calidad.

5 En esta línea, Kosynkin et al., partiendo de nanotubos de carbono como material precursor para la obtención de nanocintas de grafeno (graphene nanoribbons), presentan un nuevo proceso de oxidación basado en el método de Hummers y Offermann.

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

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

Por otro lado, estas nanocintas presentan a escala atómica en su estructura defectos, debidos a la degradación sufrida en los procesos de oxidación agresivos necesarios para vencer la dificultad que supone cortar y separar las capas gráficas que forman los nanotubos de carbono.

20 Para llevar a cabo la separación de las capas gráficas que forman los nanotubos de carbono se realizan ataques químicos a través de los bordes de plano de los mismos.

25 Los nanotubos de carbono solo presentan bordes de plano en sus dos extremos. Por tanto, para llevar a cabo el corte y separación de las capas gráficas que forman dichos nanotubos de carbono, es necesaria la realización de ataques químicos agresivos con un gran aporte de energía que provocan, además de la exfoliación de estos, la degradación de los mismos.

30 Esto implica un bajo rendimiento del procedimiento de obtención de nanocintas de grafeno a partir de nanotubos de carbono además de la pérdida de calidad y de la irregularidad de las estructuras obtenidas.

35 Con el objeto de mejorar el rendimiento de procedimiento de obtención y la regularidad de la estructura de las nanoestructuras de grafeno, o de óxido de grafeno obtenidas, se conoce el documento del solicitante EP2489632A1, que se refiere a un procedimiento de obtención de nanoplaquetas de óxido de grafeno a partir de nanofilamentos de carbono con una especial configuración en espiral continua, y mediante la utilización de sustancias químicas para llevar a cabo la exfoliación de los mismos.

40 Dicha especial configuración de los nanofilamentos de carbono en espiral continua comprende un gran número de bordes de plano a través de los cuales se lleva a cabo la separación de las capas gráficas que las forman.

45 De esta forma, los ataques químicos necesarios para provocar la separación de las capas gráficas que forman los nanofilamentos de carbono son menos agresivos y requieren menos energía que en el caso de los nanotubos de carbono, por tanto se produce menor degradado de los mismos y consecuentemente el rendimiento del procedimiento de obtención de grafeno a partir de estos nanofilamentos de carbono es superior al que utiliza como material precursor nanotubos de carbono.

50 Por otro lado y debido a la reducción de la agresividad de dichos ataques químicos, la estructura de las nanoplaquetas obtenidas es más regular, además de que las nanoplaquetas de óxido de grafeno obtenidas son más grandes y con menor relación de aspecto.

55 Sin embargo, el procedimiento de obtención de las nanoplaquetas de óxido de grafeno a partir de nanofilamentos de carbono en espiral continua descrito en el documento del solicitante EP2489632A1, al igual que los métodos anteriores, también se basa en la exfoliación de los nanofilamentos de carbono mediante la utilización de ataques químicos donde se utilizan reactivos oxidantes.

60 Por tanto, en todos estos métodos del estado de la técnica, existe una degradación de la estructura gráfica de los materiales gráficos obtenidos debido a los procesos de oxidación empleados, lo que perjudica el rendimiento del procedimiento de obtención.

Adicionalmente, este tipo de procedimientos basados en la utilización de reactivos oxidantes da como resultado la obtención de óxido de grafeno en lugar de grafeno. A pesar de que hay métodos descritos para obtener óxido de grafeno reducido a partir de óxido de grafeno, las propiedades y la calidad de éste son diferentes de las del grafeno.

Otro problema adicional que se plantea es la tendencia natural de los materiales grafiticos a aglomerarse formando agregados que dificultan su manipulación y su posterior utilización.

5 Para evitar la formación de estos agregados es habitual mantener los materiales grafiticos dispersos en un medio líquido con ayuda de surfactantes que favorecen su dispersión uniforme y estable en dicho medio.

10 Por tanto, el objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de una dispersión de plaquetas de grafeno de calidad en un líquido, a una escala industrial y que evita la utilización de sustancias adicionales que complican y encarecen el procedimiento de obtención, como reactivos oxidantes que puedan degradar las capas grafiticas afectando a la calidad de las plaquetas de grafeno obtenidas, siendo además peligrosas y difíciles de manejar, o como surfactantes que faciliten y estabilicen la dispersión de las plaquetas obtenidas en un medio líquido.

### 15 Descripción de la Invención

A la vista de lo anteriormente enunciado, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido, dicho procedimiento comprendiendo las siguientes etapas:

- 20 a) obtención de una pasta base mediante la disposición y dosificado de los siguientes materiales:
- i. nanofibras de carbono en forma de polvo seco, cuya estructura comprende una cinta continua de capas grafiticas enrollada en espiral en torno y a lo largo al eje principal "s" de cada una de las nanofibras de carbono, donde dicha cinta está formada por un apilamiento de menos de once capas grafiticas,
  - 25 ii. polvo intercalante,
  - iii. un primer líquido ligante,

30 donde el límite superior de la proporción líquido-sólido expresada en ml de líquido por mg de sólido es de 0,5 ml por cada 1 mg y el límite inferior de la proporción líquido-sólido expresada en ml de líquido por mg de sólido es de 0,01 ml por cada 1 mg,

- b) fragmentación, intercalación y exfoliación de las nanofibras de carbono que forman la pasta base obtenida en la etapa a), mediante la aplicación combinada de esfuerzos de compresión y cizalla para la obtención de una pasta base modificada que comprende plaquetas de grafeno,
- 35 c) adición de un segundo líquido a la pasta base modificada para la obtención de una dispersión de plaquetas de grafeno en dicho segundo líquido,
- d) aplicación de energía mediante un proceso físico a la dispersión de las plaquetas de grafeno en el segundo líquido obtenida en la etapa c) para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un segundo líquido en donde dicho segundo líquido

- 40 • actúa como medio transmisor de la energía aportada en la etapa d) favoreciendo de esta forma la transmisión de dicha energía que permitirá la homogeneización de la dispersión de plaquetas de grafeno en un segundo líquido y,
  - evita que las plaquetas de grafeno una vez exfoliadas vuelvan a unirse debido a la afinidad existente entre dicho segundo líquido y los materiales grafiticos de tal forma que las
  - 45 plaquetas de grafeno en dispersión son más estables que las plaquetas de grafeno aglomeradas de forma que se previene la atracción entre las mismas y consecuentemente su aglomeración,
- en donde

el polvo intercalante:

- 50 • es introducido entre las capas grafiticas que las forman y a través de sus bordes de plano para exfoliar las nanofibras de carbono,
- tiene una energía de adsorción con respecto a las nanofibras de carbono superior a la que tiene el benceno con respecto a dichas nanofibras de carbono,

el primer líquido ligante:

- 55 • es tal que la energía de solvatación del polvo intercalante en el primer líquido es inferior a la energía de adsorción del polvo intercalante en las capas grafiticas que forman las nanofibras de carbono, es decir, el primer líquido presenta una afinidad por el polvo intercalante menor que la que este último tiene con las capas grafiticas de las nanofibras de carbono,
- 60 • tiene una tensión superficial,  $\gamma_L$ , cuyo valor se encuentra entre 20 y 35 mJ/m<sup>2</sup> y un parámetro de solubilidad de Hildebrand a 25°C,  $\delta T$ , cuyo valor se encuentra entre 18 y 30 MPa<sup>1/2</sup>,

el segundo líquido:

- tiene una afinidad por el polvo intercalante menor que la que este último tiene con las nanofibras de carbono, es decir, la energía de solvatación del polvo intercalante en el segundo líquido es inferior a la energía de adsorción del polvo intercalante en las capas gráficas que forman las plaquetas de grafeno,
- 5
- tiene una tensión superficial,  $\gamma_L$ , cuyo valor se encuentra entre 20 y 35 mJ/m<sup>2</sup> y un parámetro de solubilidad de Hildebrand,  $\delta T$ , cuyo valor se encuentra entre 18 y 30 MPa<sup>1/2</sup> (equivalente a j/cm<sup>3</sup>; 2.0455 x (cal/cc) <sup>1/2</sup> a 25°C,

10 y en donde las plaquetas de grafeno de la dispersión uniforme en un segundo líquido obtenidas en la etapa d) responden a un espectro Raman que presenta:

- un pico G,
- un pico D,
- un pico 2D,

15 donde la relación entre el valor máximo de intensidad del pico D respecto a la del pico G está comprendida entre 0,14 y 0,95 y la relación entre el valor máximo de intensidad del pico G respecto a la del pico 2D está comprendida entre 0,25 y 4.

20 Opcionalmente, en algunos casos se puede llevar a cabo un tratamiento previo de las nanofibras de carbono utilizadas como material precursor para la obtención de la pasta base, mediante su exposición a alta temperatura en una atmósfera controlada, con el objeto de mejorar, purificar y aumentar la calidad de dichas nanofibras de carbono y consecuentemente, la de las plaquetas de grafeno obtenidas a partir de estas.

25 En la proporción líquido-sólido expresada en ml de líquido por mg de sólido descrita más arriba, la parte sólida de la proporción se refiere a la cantidad total de nanofibras de carbono y polvo intercalante utilizados para formar la pasta base.

30 El procedimiento de obtención de la dispersión de plaquetas de grafeno en un líquido de la invención está basado en la utilización de una pasta base formada por nanofibras de carbono con una especial configuración en espiral continua, polvo intercalante y un líquido ligante.

35 La calidad de las plaquetas de grafeno está directamente relacionada con el número de capas apiladas de material gráfico que las forman, con la ausencia de defectos estructurales, y con el tamaño de las mismas.

40 Uno de los parámetros más importantes para definir la calidad de las plaquetas de grafeno está relacionado con el número de capas gráficas que las forman, existiendo una relación inversamente proporcional con la calidad de las mismas de modo que, cuanto menor sea el número de capas gráficas, mayor será la calidad del producto obtenido debido a que las propiedades de éste se aproximan más a las del grafeno puro.

45 De igual forma, las propiedades de las plaquetas de grafeno están relacionadas con el tamaño de las mismas y con los defectos estructurales que presentan, de forma que se consideran plaquetas de calidad aquellas que presentan gran tamaño y un número mínimo de defectos estructurales.

50 En primer lugar, el empleo de las nanofibras de carbono que forman la pasta base como material precursor, favorece la obtención de plaquetas de grafeno de calidad.

55 Puesto que el procedimiento de la invención para la obtención de la dispersión de plaquetas de grafeno en un líquido utiliza como material precursor nanofibras de carbono con un número reducido de capas gráficas en su estructura, como resultado se obtienen plaquetas de grafeno con un número de capas gráficas igualmente reducido, es decir, favorece la obtención de plaquetas de grafeno de calidad.

Puesto que las nanofibras de carbono utilizadas como material precursor es un material de calidad con un número reducido de defectos estructurales, ello favorece que el producto resultante pueda tener igualmente un número reducido de defectos estructurales.

60 Por otro lado, la especial configuración de las nanofibras de carbono cuya estructura presenta un número elevado de bordes de plano facilita la intercalación de las mismas, reduciendo el riesgo de que el proceso aumente el número de defectos estructurales del producto final.

Otro de los materiales que forman la pasta base es polvo intercalante.

5 Dicho polvo intercalante facilita el proceso de exfoliación de las nanofibras de carbono, porque a medida que aumenta la cantidad de intercalante que accede a través de los bordes de plano y se adsorbe sobre las capas grafiticas, las fuerzas que mantienen unidas dichas capas grafiticas se debilitan, reduciendo la energía necesaria para separarlas entre sí, facilitando de esta manera la posterior exfoliación de las mismas sin que se produzca degradación.

10 Con el objeto de mejorar el acceso del polvo intercalante a los bordes de plano de las capas grafiticas que forman las nanofibras de carbono y así favorecer la introducción del polvo intercalante entre las capas grafiticas, se utiliza una cierta cantidad de un primer líquido.

15 Una característica importante de este primer líquido, es su afinidad tanto con los materiales grafiticos como con el polvo intercalante, haciendo de facilitador de la adsorción de dicho intercalante sobre la superficie de las capas grafiticas.

20 La cantidad del primer líquido es tal que por un lado es suficiente como para mejorar la difusión y el contacto del polvo intercalante con los bordes de plano de las nanofibras de carbono que forman la pasta base, y por otro lo suficientemente baja como para evitar una dispersión del polvo intercalante y de las nanofibras de carbono que provoque una separación excesiva entre los mismos, reduciendo entonces la probabilidad de que se produzca la intercalación.

25 La exfoliación de las nanofibras de carbono se lleva a cabo primero mediante la introducción del polvo intercalante a través del espacio interplanar que existe entre las capas grafiticas de dichas nanofibras de carbono y la posterior adsorción del polvo intercalante sobre la superficie de dichas capas grafiticas.

30 Cuanto mayor es la cantidad de polvo intercalante introducida y adsorbida entre las capas grafiticas que forman las nanofibras de carbono, menor es la energía que las mantiene unidas entre sí.

35 La cantidad de polvo intercalante que logra introducirse entre las capas grafiticas es mayor cuanto mayor es la cantidad de polvo intercalante próxima a los bordes de plano de las nanofibras de carbono.

40 Una cantidad del primer líquido adecuada, logra al mismo tiempo, mantener la concentración suficiente para que la cantidad de polvo intercalante próxima a los bordes de plano sea elevada, y facilitar su adsorción sobre las capas grafiticas.

45 A medida que el polvo intercalante se introduce entre las capas grafiticas, la distancia entre las mismas aumenta, y en consecuencia disminuyen las fuerzas que las unen.

50 Menores fuerzas de unión implican una energía menor para llevar a cabo la separación de dichas capas grafiticas entre sí, evitando la necesidad de emplear procesos de exfoliación agresivos, por ejemplo en los que intervengan reactivos oxidantes.

55 El proceso de exfoliación mediante la utilización de polvo intercalante implica por tanto un menor deterioro de las nanofibras de carbono y consecuentemente un aumento del rendimiento del procedimiento y de la calidad de las plaquetas de grafeno obtenidas.

60 Por otro lado, las plaquetas de grafeno tienden a formar aglomerados que dificultan su manipulación o su correcta dispersión para futuras aplicaciones.

65 Con el objeto de evitar dicha aglomeración, el procedimiento de la invención comprende una etapa de aplicación de energía mediante un proceso físico a las plaquetas de grafeno, después de haber añadido un segundo líquido, de forma que se obtenga una dispersión uniforme de dichas plaquetas de grafeno en dicho segundo líquido.

70 De esta forma, se evita la aglomeración de las plaquetas de grafeno sin la necesidad de utilizar surfactantes.

75 Por tanto, el procedimiento de la invención da lugar a plaquetas de grafeno con un número de capas reducido, por un lado porque el número de capas grafiticas del material precursor ya de por sí es reducido, y por otro, por el efecto combinado del uso del polvo intercalante y el primer líquido durante el exfoliado producido en la etapa b).

80 Igualmente el número de defectos estructurales de las plaquetas de grafeno obtenidas es reducido, debido a la baja degradación de las mismas resultante del efecto combinado de la utilización de un

material precursor con un reducido número de defectos estructurales y del uso de un proceso de exfoliación poco agresivo.

5 Esta misma baja degradación reduce la fragmentación de las capas gráficas de las nanofibras de carbono dando lugar a plaquetas de grafeno de mayor tamaño.

Las plaquetas de grafeno obtenidas a partir del procedimiento de obtención de la invención de acuerdo a las características citadas más arriba, responden a un espectro Raman que se caracteriza por presentar 3 picos:

- 10 - un pico G, característico de los materiales gráfiticos,  
- un pico D, característico de los materiales carbonosos cuyo valor máximo es proporcional al número de defectos estructurales de las capas gráficas,  
- un pico 2D, característico de los materiales gráfiticos proporcional al número de capas gráficas de forma que su valor máximo aumenta cuanto menor es el número de capas gráficas,  
15 donde la relación entre el valor máximo de intensidad del pico D respecto a la del pico G está comprendida entre 0,14 y 0,95 y la relación entre el valor máximo de intensidad del pico G respecto a la del pico 2D está comprendida entre 0,25 y 4.

20 Por otro lado, de forma opcional se puede llevar a cabo durante el procedimiento de obtención, un tratamiento previo de grafitización de las nanofibras de carbono que forman la pasta base mediante su exposición a altas temperaturas con el objeto de purificar, deshidrogenizar, desfuncionalizar y cristalizar dichas nanofibras de carbono, se obtienen unas nanofibras de carbono cuya estructura es altamente cristalina.

25 De esta forma, por un lado se produce la purificación de los nanofibras de carbono, eliminando entre otras impurezas los hidrocarburos aromáticos policíclicos, el carbono amorfo y otros compuestos no deseados que pueden estar presentes en las nanofibras de carbono, consiguiendo así 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 las nanofibras de carbono a un tratamiento de temperatura, se obtiene una estructura modificada de las mismas donde se han eliminado las impurezas y se ha producido un aumento del número de enlaces carbono-carbono.

35 Esta estructura altamente cristalina de las nanofibras de carbono una vez sometidas al tratamiento térmico por un lado incrementa el número de bordes de plano de las nanofibras de carbono, lo que favorece la posterior entrada del polvo intercalante y la posterior exfoliación de las nanofibras de carbono.

#### 40 **Breve 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 un diagrama de flujo el procedimiento de obtención de la dispersión de plaquetas de grafeno en un líquido.

Las figuras 2a, 2b, 2c, 2d, 2e y 2f representan de forma esquemática los diferentes productos obtenidos en cada una de las etapas del procedimiento de obtención.

50 En particular, la figura 2a representa la pasta base obtenida en la etapa a) del procedimiento a partir de nanofibras de carbono en forma de polvo seco, polvo intercalante y un primer líquido ligante.

La figura 2b representa la pasta base modificada que comprende plaquetas de grafeno obtenidas en la etapa b) del procedimiento.

55 La figura 2c representa una dispersión de plaquetas de grafeno en un segundo líquido obtenida en la etapa c) del procedimiento.

60 La figura 2d representa una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en el segundo líquido obtenida en la etapa d) del procedimiento.

La figura 2e representa una tercera dispersión de plaquetas de grafeno en un tercer líquido obtenidas en la etapa h) del procedimiento.

La figura 2f representa un recubrimiento de plaquetas de grafeno en un soporte obtenidas en la etapa i) del procedimiento.

5 La figura 3 representa de forma esquemática el procedimiento de obtención de las nanofibras de carbono con una configuración estructural de capas gráficas en espiral continua.

La figura 4 representa una imagen TEM de las plaquetas de grafeno obtenidas, donde se aprecia el tamaño de dichas plaquetas de grafeno y su transparencia asociada a un número reducido de capas y a un bajo número de defectos estructurales.

10

La figura 5 muestra un espectro Raman de una muestra de las plaquetas de grafeno obtenidas a partir del procedimiento de obtención de la invención.

### Exposición Detallada de la Invención

15

El procedimiento de la invención para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido representado de forma esquemática en la figura 1 comienza con la etapa a) de obtención de una pasta base (1) mediante la disposición y dosificado de los siguientes materiales:

20

i. nanofibras de carbono (1.1) en forma de polvo seco, cuya estructura comprende una cinta continua de capas gráficas formando una cinta enrollada en espiral entorno y a lo largo al eje principal "s" de cada una de las nanofibras de carbono, donde dicha cinta está formada por un apilamiento de menos de once capas gráficas,

25

ii. polvo intercalante (1.2),  
iii. un primer líquido (1.3) ligante que facilita la adsorción del polvo intercalante entre las capas gráficas de las nanofibras de carbono (1.1),

El dosificado de dichos materiales se lleva a cabo según las siguientes proporciones:

30

- Proporción líquido-sólido expresada en ml de líquido por mg de sólido tiene un límite superior de 0,5 ml por cada 1 mg y un límite inferior de ml de líquido por mg de sólido de 0,01 ml por cada 1 mg,  
- Proporción nanofibras de carbono-polvo intercalante expresada en mg tiene un límite superior de 1 mg de nanofibras de carbono por cada 50 mg de polvo intercalante y un límite inferior de 1 mg de nanofibras de carbono por cada 0,5 mg de polvo intercalante.

35

La utilización de nanofibras de carbono (1.1) como material precursor, permite la obtención de plaquetas de grafeno (4) de alta calidad debido al reducido número de capas gráficas apiladas que comprenden su estructura, menor de 11, y a los pocos defectos estructurales generados en la estructura de las capas durante el procedimiento de obtención.

40

De esta forma, al producirse el proceso de exfoliación de las nanofibras de carbono (1.1), etapa b), el número de capas gráficas que comprenden la estructura de las plaquetas de grafeno (4) obtenidas necesariamente será inferior al de dichas nanofibras de carbono (1.1).

45

Por otro lado, y debido al elevado número de bordes de plano (1.1.1) que presenta la estructura de las nanofibras de carbono (1.1), el polvo intercalante (1.2) puede acceder a los espacios interplanares favoreciendo la exfoliación o separación de las capas gráficas que comprenden dichas nanofibras de carbono (1.1).

50

Dichas nanofibras de carbono (1.1) como se puede ver en la figura 3, se pueden obtener a partir de un procedimiento previo que comprende una etapa e) de dosificación de al menos los siguientes compuestos (11):

55

iv. hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos,  
v. un compuesto de níquel y un compuesto de azufre para la generación de partículas catalíticas  
vi. gas de transporte.

Una vez dosificados los compuestos (11) citados más arriba, etapa e), se introducen en un horno (12) siguiendo un procedimiento como el descrito en el documento de patente del solicitante EP1990449.

60

En este horno (12) se producen las nanofibras de carbono (1.1) 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.

Con las condiciones de proceso y con los com-puestos (11) de partida descritos, se obtienen unas nanofibras de carbono (1.1) que tienen una estructura que comprende una espiral continua de capas



grafíticas enrollada en entorno y a lo largo al eje principal "s" de cada una de las nanofibras de carbono (1.1), donde dicha cinta está formada por un apilamiento de menos de once capas grafíticas.

5 El uso de unas partículas catalíticas formadas por un compuesto de níquel y de azufre, dan lugar a una nucleación elevada y a un crecimiento de las nanofibras de carbono (1.1) rápido y de calidad.

10 De forma opcional, una vez obtenidas las nanofibras de carbono (1.1), y con el objeto de mejorar la calidad de las mismas, se puede llevar a cabo una etapa g) de grafitización consistente en un tratamiento térmico de las nanofibras de carbono (1.1) 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 dichas nanofibras de carbono (1.1), resultando en una estructura modificada de más calidad, en la que el número de enlaces Carbono-Carbono queda incrementado con respecto al número de dichos enlaces presentes en las nanofibras de carbono (1.1).

15 De esta forma, y como se describe en el documento de patente del solicitante EP2489632 A1, se mejora la calidad de las nanofibras de carbono (1.1) obtenidas debido a la eliminación de impurezas que tiene como consecuencia la obtención de plaquetas de grafeno (4) de alta calidad a partir de las mismas teniendo un reducido número de capas, pocos defectos estructurales en las capas grafíticas, y gran tamaño.

20 Otro de los materiales que forma la pasta base (1) es el polvo intercalante (1.2).

25 Como se ha anticipado más arriba, la exfoliación de las nanofibras de carbono (1.1) se lleva a cabo mediante la introducción del polvo intercalante (1.2) entre las capas grafíticas que las forman y a través de sus bordes de plano (1.1.1).

30 Dicho polvo intercalante (1.2) facilita el proceso de exfoliación de las nanofibras de carbono (1.1) porque, una vez que dicho polvo intercalante (1.2) se ha introducido entre las capas grafíticas que forman las nanofibras de carbono (1.1) y es adsorbido por las mismas, debilita las fuerzas que mantienen unidas dichas capas grafíticas, reduciendo así la energía necesaria para separar dichas capas grafíticas y facilitando la posterior exfoliación de las mismas, evitando la necesidad de realizar procesos agresivos durante el procedimiento, tales como reacciones oxidantes.

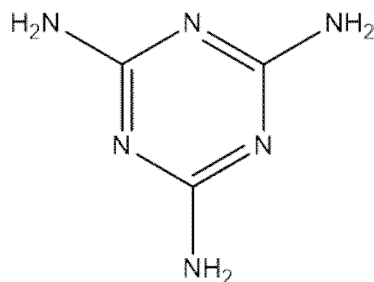
35 Por tanto, el proceso de exfoliación mediante la utilización de polvo intercalante (1.2) evita el uso de reactivos oxidantes, que degradan las plaquetas de grafeno (4) obtenidas, y favorece la obtención de plaquetas de grafeno (4) de alta calidad.

40 Para que el polvo intercalante (1.2) logre acceder al interior de las nanofibras de carbono (1.1) y ser adsorbido por sus capas grafíticas, debe de tener una energía de adsorción con respecto a las nanofibras de carbono (1.1) superior a la que tiene el benceno con respecto a dichas nanofibras de carbono (1.1).

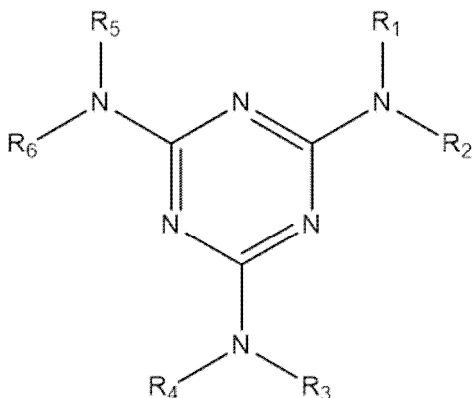
45 Teniendo en cuenta esto, el polvo intercalante (1.2) comprende un compuesto seleccionado de la familia perteneciente a los compuestos heterocíclicos aromáticos, y más particularmente del grupo de las triaminopirimidinas, los pirenos, las porfirinas, los perilenos, las triazinas o de cualquiera de sus compuestos derivados.

Dentro del grupo de las triazinas, el polvo intercalante (1.2) puede comprender una melanina representada con la fórmula química:

50



También dentro del grupo de las triazinas, el polvo intercalante (1.2) puede comprender una melamina funcionalizada representadas con la fórmula química:



5

Donde R1, R2, R3, R4, R5 y R6 pueden ser hidrógeno o cualquier sustituyente alifático o aromático.

- 10 Por otro lado, dentro del grupo de las triaminopirimidinas, el polvo intercalante (1.2) puede comprender un complejo de las triaminopirimidinas con derivado del ácido barbitúrico.

- Finalmente, el tercero de los materiales que comprende la pasta base (1) es un primer líquido (1.3) ligante que actúa para mejorar la adsorción del polvo intercalante (1.2) entre las capas gráficas de las nanofibras de carbono (1.1), y así formar la pasta base (1) mediante la dosificación de dicho primer líquido (1.3) ligante en una cantidad adecuada.
- 15

- Tanto el rendimiento del procedimiento como la calidad del producto obtenido a partir del mismo, dependen de la solubilidad del polvo intercalante (1.2) en el primer líquido (1.3), de la afinidad que tiene el polvo intercalante (1.2) con las capas gráficas que forman las nanofibras de carbono (1.1)..
- 20

Por un lado la solubilidad del polvo intercalante (1.2) con respecto del líquido (1.3, 3, 8), viene dada por la energía de solvatación entre ambos.

- 25 Por otro, la afinidad entre el polvo intercalante (1.2) y las capas gráficas que forman las nanofibras de carbono (1.1) o las plaquetas de grafeno (4) según el caso, viene dada por la energía de adsorción entre ambas.

- En el caso de la formación de la pasta base (1), el primer líquido (1.3) ligante utilizado, presenta una afinidad por el polvo intercalante (1.2) menor que la que este último tiene con las capas gráficas de las nanofibras de carbono (1.1), es decir, la energía de solvatación del polvo intercalante (1.2) en el primer líquido (3) es inferior a la energía de adsorción del polvo intercalante (1.2) en las capas gráficas que forman las nanofibras de carbono (1.1).
- 30

- Esto permite favorecer la introducción del polvo intercalante (1.2) entre las capas gráficas que forman las nanofibras de carbono (1.1) a través de sus bordes de plano (1.1.1) y su posterior adsorción.
- 35

- El primer líquido (1.3) ligante que favorece la adsorción del polvo intercalante (1.2) sobre las capas gráficas de las nanofibras de carbono (1.1), tiene una tensión superficial,  $\gamma_L$ , cuyo valor se encuentra entre 20 y 35 mJ/m<sup>2</sup> y un parámetro de solubilidad de Hildebrand a 25°C,  $\delta T$ , cuyo valor se encuentra entre 18 y 30 MPa<sup>1/2</sup>.
- 40

- Teniendo en cuenta estas propiedades, algunos ejemplos de líquidos que podrían ser utilizados para la formación de la pasta base (1) son N,N-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) y isopropanol (IPA).
- 45

Una vez dosificados los materiales descritos más arriba, según las proporciones indicadas, se lleva a cabo el mezclado de los mismos para formar la pasta base (1) propiamente dicha.

Este mezclado se puede llevar a cabo antes de la etapa b), o bien durante la realización de dicha etapa b) de fragmentación, intercalación y exfoliación de la pasta base (1), de forma que tanto la etapa a) como la etapa b) se llevan a cabo simultáneamente y mediante la utilización los mismos medios como se explicará en detalle más adelante.

5

La utilización de una pasta base (1) para la obtención de plaquetas de grafeno (4) con estas características donde la proporción de líquido (1.3) es controlada con el objeto de que dicha cantidad sea suficiente para mejorar el contacto de los elementos sólidos (1.1, 1.2) que forman la pasta base (1) y no demasiada para evitar el efecto contrario, es decir que se llegara a producir una dispersión de estos reduciendo el contacto, y perjudicando así la entrada y la adsorción del polvo intercalante (1.2) en las capas grafiticas que forman las nanofibras de carbono (1.1).

10

En consecuencia, la utilización de una pasta base (1) favorece el proceso de exfoliación sin que se lleven a cabo procesos agresivos durante el procedimiento como reacciones oxidantes.

15

Dichas reacciones oxidantes provocan la degradación de las nanofibras de carbono (1.1), lo que empeora tanto la calidad de las plaquetas de grafeno (4) obtenidas a partir de éstas, como el rendimiento del procedimiento de obtención de dichas plaquetas de grafeno (4).

20

Una vez obtenida la pasta base (1), se lleva a cabo, según una de las realizaciones de la invención en la que ambas etapas a) y b) se realizan de forma independiente, la etapa b) del procedimiento donde se lleva a cabo la fragmentación, la intercalación y la exfoliación de las nanofibras de carbono (1.1) que forman la pasta base (1) obtenida en la etapa a), mediante la aplicación combinada de esfuerzos de compresión y de cizalla para la obtención de una pasta base modificada (2) que comprende plaquetas de grafeno (4).

25

Además, como resultado de esta etapa b), la pasta base modificada (2) puede comprender otras sustancias tales como nanofibras de carbono (1.1), nanofibras de carbono (1.1) intercaladas o polvo intercalante que no ha llegado a introducirse en el interior de las nanofibras de carbono (1.1).

30

Una de las consecuencias de esta etapa b) es la fragmentación de las nanofibras de carbono (1.1) debida a los esfuerzos de compresión y cizalla a los que son sometidas dichas nanofibras de carbono (1.1).

35

Además en esta etapa b), como consecuencia también de dichos esfuerzos, se produce la intercalación de las nanofibras de carbono (1.1) a partir del cual, el polvo intercalante (1.2) se introduce en los espacios interplanares que forman las capas grafiticas de las nanofibras de carbono (1.1) a través de sus bordes de plano (1.1.1), ocupando y separando los espacios interplanares, favoreciendo la posterior exfoliación de las mismas.

40

La presencia del primer líquido (1.3) ligante que forma la pasta base (1) en una cantidad suficiente, mejora el contacto entre los materiales sólidos (1.1, 1.3) que forman la pasta base permitiendo que el polvo intercalante (1.2) se introduzca y se adsorba en las capas grafiticas de las nanofibras de carbono (1.1) debido a su afinidad con el grafeno.

45

Por otro lado, los esfuerzos de compresión y cizalla a los que son sometidos las nanofibras de carbono (1.1), permiten la introducción de dicho polvo intercalante (1.2) en interior de las nanofibras de carbono (1.1) que se van fragmentando una vez que los materiales se encuentran en contacto, es decir la intercalación.

50

La realización de esta fase del proceso en la que se produce la intercalación de las nanofibras de carbono (1.1) mediante la utilización del polvo intercalante (1.2) que forma la pasta base (1), es fundamental debido a que permite que la posterior exfoliación y posterior formación de las plaquetas de grafeno (4), se lleve a cabo mediante un aporte de energía muy inferior al necesario de no llevarse a cabo esta fase, y los procesos utilizados son menos agresivos que otros por ejemplo en los que se producen reacciones oxidantes.

55

Esto tiene como consecuencia que las capas grafiticas de las nanofibras de carbono (1.1) no se degraden estructuralmente durante fase de exfoliación. Como consecuencia de la no degradación de las capas grafiticas de las nanofibras de carbono (1.1) se obtienen unas plaquetas de grafeno (4) de alta calidad, y el rendimiento del procedimiento de obtención de las mismas se ve incrementado.

60

Finalmente, en la etapa b) se produce la exfoliación de las nanofibras de carbono (1.1) que forman parte de la pasta base (1).

Este proceso de exfoliación donde se produce la separación de las capas gráficas que forman las nanofibras de carbono (1.1) se lleva a cabo mediante un aporte de energía reducido debido a que el polvo intercalante (1.2) ya ha debilitado las fuerzas que mantienen unidas las capas gráficas.

5 Dicho proceso de exfoliación tiene como resultado la obtención de una pasta base modificada (2) que comprende plaquetas de grafeno (4) cuyo número de capas gráficas apiladas es inferior a 9 capas.

10 El proceso de exfoliación puede no llegar a completarse en esta etapa b) del procedimiento de manera que, aunque aquí ya se obtienen plaquetas de grafeno (4), en una etapa posterior del procedimiento, la etapa d), puede continuar dicho proceso de exfoliación obteniéndose un aumento de la cantidad total de plaquetas de grafeno (4) obtenidas en el procedimiento.

15 Para llevar a cabo esta etapa b) se puede utilizar por ejemplo una trituradora, un molino ultracentrífugo, un molino de impacto de palas, un molino de impacto de rotor, un molino de corte, un molino de cuchillas, un molino de mortero, un molino de discos, un molino mezclador, un molino de bolas, un molino de bolas vibrante o un molino planetario de bolas.

20 Como se ha dicho más arriba, las etapas a) y b) se pueden llevar a cabo de forma simultánea por ejemplo mediante el dosificado directo de los materiales (1.1, 1.2, 1.3) que van a formar la pasta base (1) en el interior de los molinos anteriormente citados, de forma que se produce una primera fase de mezclado de los materiales y a continuación comienza la etapa de fragmentación, intercalación y exfoliación de dicha pasta base (1).

25 Una vez finalizada la etapa b), se lleva a cabo la etapa c) consistente en la adición de un segundo líquido (3) a la pasta base modificada (2) que comprende las plaquetas de grafeno (4) para obtener una dispersión de plaquetas de grafeno (5) en dicho segundo líquido (3).

30 La dispersión de plaquetas de grafeno (5) en un segundo líquido (3), favorece la dispersión de las plaquetas de grafeno (4) que forman parte de la pasta base modificada (2). De esta forma, la energía aplicada en una etapa posterior, etapa d) alcanza a todas las plaquetas de grafeno (4) y así homogeneiza la dispersión de plaquetas de grafeno (5) en un segundo líquido, favoreciendo su dispersión.

35 Por otro lado, el segundo líquido (3) actúa como medio transmisor de la energía aportada en la etapa d) favoreciendo de esta forma la transmisión de dicha energía que permitirá la homogeneización de la dispersión de plaquetas de grafeno (5) en un segundo líquido (3), durante la etapa d) del procedimiento de obtención.

40 Por otro lado, dicho segundo líquido (3) evita que las plaquetas de grafeno (4) una vez exfoliadas, vuelvan a unirse debido a la afinidad existente entre dicho segundo líquido (3) y los materiales gráficas. De esta forma, las plaquetas de grafeno (4) en dispersión son más estables que las plaquetas de grafeno (4) aglomeradas de forma que se previene la atracción entre las mismas y consecuentemente su aglomeración.

45 El segundo líquido (3) utilizado para obtener una dispersión de plaquetas de grafeno (5), dicho segundo líquido (3) presenta una afinidad por el polvo intercalante (1.2) menor que la que este último tiene con las nanofibras de carbono, es decir, la energía de solvatación del polvo intercalante (1.2) en el segundo líquido (3) es inferior a la energía de adsorción del polvo intercalante (1.2) en las capas gráficas que forman las plaquetas de grafeno (4).

50 Dicho segundo líquido (3) tiene preferentemente una tensión superficial,  $\gamma_L$ , cuyo valor se encuentra entre 20 y 35 mJ/m<sup>2</sup> y un parámetro de solubilidad de Hildebrand,  $\delta T$ , cuyo valor se encuentra entre 18 y 30 MPa<sup>1/2</sup> (equivalente a j/cm<sup>3</sup>; 2.0455 x (cal/cc) <sup>1/2</sup> a 25°C).

55 Teniendo en cuenta estas propiedades, algunos ejemplos de líquidos que podrían ser utilizados como segundo líquido (3) son N,N-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) y isopropanol (IPA).

60 Una vez obtenida la dispersión de plaquetas de grafeno (5) en el segundo líquido (3) se lleva a cabo la etapa d) del procedimiento consistente en una aplicación de energía mediante un proceso físico a la dispersión de las plaquetas de grafeno (4) en dicho segundo líquido (3) para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (5) en dicho segundo líquido (3).

Esta etapa del procedimiento tiene como objeto homogeneizar y estabilizar la dispersión de las plaquetas de grafeno (4) que forman parte de la pasta base modificada (2) y que se encuentran aglomeradas, en el

- segundo líquido (3) para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (6) en dicho segundo líquido (3).
- 5 Dicha dispersión se lleva a cabo mediante la utilización de medios físicos como por ejemplo sonicado o, agitación mecánica.
- Como se ha dicho más arriba, la presencia del segundo líquido (3) por un lado permite dispersar las plaquetas de grafeno (4) y por otro favorece la propagación de la energía aportada en esta etapa.
- 10 De esta forma la homogeneización de la dispersión se completa con éxito con la obtención de la dispersión uniforme y estable de plaquetas de grafeno (6) en el segundo líquido (3).
- Por otro lado, en esta etapa d), se puede producir una exfoliación adicional de las nanofibras de carbono (1.1) intercaladas, cuya exfoliación no se ha completado en la etapa b) del procedimiento.
- 15 Como se ha dicho más arriba, el hecho de que las plaquetas de grafeno (4) se encuentren en dispersión en un segundo líquido (3) evita que dichas plaquetas de grafeno (4) vuelvan a agregarse.
- Opcionalmente se puede reducir la cantidad de polvo intercalante (1.2) utilizado en el procedimiento aún presente en la dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (6) en un segundo líquido (3) hasta los niveles necesarios de acuerdo a las aplicaciones posteriores de la dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (6) en el segundo líquido (3).
- 20 Para ello, se puede llevar a cabo una etapa adicional h) consistente en un lavado con filtro de dicha dispersión homogénea de plaquetas de grafeno (6) en el segundo líquido (3) junto a la utilización de un tercer líquido (8) para la obtención de una tercera dispersión de plaquetas de grafeno (7) en dicho tercer líquido (8) con una cantidad reducida de polvo intercalante (1.2).
- 25 Con esta etapa se retira el polvo intercalante (1.2), casi en su totalidad, pudiendo quedar menos de un 8% de masa total en seco formada por las plaquetas de grafeno (4) y otros posibles materiales residuales obtenidos en el procedimiento.
- 30 El filtro utilizado en esta etapa h) permite recoger las plaquetas de grafeno (4) y dejar pasar el polvo intercalante (1.2).
- 35 Dicha etapa h) consiste en la adición de un tercer líquido (8) a la dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (6) en un segundo líquido (3). La mezcla resultante se hace circular a través del filtro de tal forma que el polvo intercalante (1.2) junto con parte del segundo líquido (3) y del tercer líquido (8), atraviesan el filtro y las plaquetas de grafeno (4) permanecen retenidas por el filtro junto con el segundo y tercer
- 40 líquidos (3 y 8) restantes formando una dispersión uniforme modificada de plaquetas de grafeno (7), de forma que la proporción del tercer líquido (8) con respecto a la del segundo líquido (3) presentes en la dispersión uniforme modificada de plaquetas de grafeno (7) aumenta a medida que avanza la recirculación.
- 45 Una vez recuperadas las plaquetas de grafeno (4) de la dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (6) en un segundo líquido (3) se obtiene una tercera dispersión de plaquetas de grafeno (7) en el tercer líquido (8).
- 50 En este caso, el tercer líquido (8) presenta una afinidad por el polvo intercalante (1.2) mayor que la que este último tiene con las capas grafiticas que forman las plaquetas de grafeno (4), es decir, la energía de solvatación del polvo intercalante (1.2) respecto a dicho líquido es mayor que la energía de adsorción del polvo intercalante (1.2) en las capas grafiticas.
- 55 De esta forma, el polvo intercalante (1.2) presente en las plaquetas de grafeno (4) puede ser arrastrado por el tercer líquido (8) y consecuentemente retirado de la dispersión.
- El tercer líquido (8) utilizado para llevar a cabo el arrastre del polvo intercalante (1.2) puede ser por ejemplo, N,N-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) o isopropanol (IPA).
- 60 Como alternativa a la etapa h) para la obtención de una dispersión uniforme modificada de plaquetas de grafeno (7), se puede llevar a cabo una etapa i) para la obtención de un recubrimiento (9) de un soporte (10) con plaquetas de grafeno (4).

- Dicho recubrimiento se lleva a cabo mediante la deposición de la dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (6) en un segundo líquido (3) sobre un soporte (10). A continuación se lleva a cabo una operación de evaporación del segundo líquido (3). Así se obtiene un recubrimiento de un soporte (10) con plaquetas de grafeno (4) y polvo intercalante (1.2).
- 5 A continuación, y con el objeto de eliminar el polvo intercalante (1.2) depositado sobre el soporte (10) se puede llevar a cabo el lavado de dicho recubrimiento del soporte (10) de plaquetas de grafeno (4) y polvo intercalante (1.2) con un cuarto líquido (no representado), con el objeto de arrastrar el polvo intercalante (1.2).
- 10 Para ello, es conveniente que el cuarto líquido utilizado permita disolver el polvo intercalante (1.2).
- De esta forma, se obtiene un recubrimiento (9) de un soporte con plaquetas de grafeno (4), donde el polvo intercalante (1.2) se retira, casi en su totalidad, pudiendo quedar menos de un 8% de masa total en seco formada por las plaquetas de grafeno (4) y otros posibles materiales residuales obtenidos en el procedimiento.
- 15 Al igual que el tercer líquido (8), el cuarto líquido utilizado presenta una afinidad por el polvo intercalante (1.2) mayor que la que este último tiene con las capas gráficas que forman las plaquetas de grafeno (4), es decir, la energía de solvatación del polvo intercalante (1.2) respecto a dicho líquido es mayor que la energía de adsorción del polvo intercalante (1.2) en las capas gráficas. De esta forma, el polvo intercalante (1.2) presente en recubrimiento (9) puede ser arrastrado por el cuarto líquido.
- 20 El cuarto líquido utilizado para llevar a cabo el arrastre del polvo intercalante (1.2) preferentemente es agua a una temperatura superior a 80°C. Alternativamente se podría usar N,N-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) o isopropanol (IPA).
- 25 El procedimiento de obtención de la invención, da lugar a plaquetas de grafeno (4) con un número de capas reducido, por un lado porque el número de capas gráficas del material precursor, las nanofibras de carbono (1.1), ya de por sí es reducido, y por otro, por el efecto combinado del uso del polvo intercalante (1.2) y el primer líquido (1.3) durante la etapa b).
- 30 Igualmente el número de defectos estructurales de las plaquetas de grafeno (4) obtenidas es reducido, debido a la baja degradación de las mismas resultante del efecto combinado de la utilización de un material precursor, las nanofibras de carbono (1.1), con un reducido número de defectos estructurales y del uso de un proceso de exfoliación poco agresivo.
- 35 Esta misma baja degradación reduce la fragmentación de las capas gráficas de las nanofibras de carbono (1.1) dando lugar a plaquetas de grafeno de mayor tamaño.
- 40 De acuerdo a estas características, figura 4 muestra una imagen TEM de las plaquetas de grafeno (4) obtenidas, donde se aprecia el tamaño de dichas plaquetas de grafeno (4) y su transparencia asociada a un número reducido de capas y a un bajo número de defectos estructurales.
- 45 Con el objeto de caracterizar dichas plaquetas de grafeno (4), se utiliza el espectro Raman mostrado en la figura 5.
- Como se puede ver en dicha figura 5, las plaquetas de grafeno (4) obtenidas a partir del procedimiento de obtención de la invención responden a un espectro Raman que se caracteriza por presentar 3 picos:
- 50
- un pico G, característico de los materiales gráficas, situado en un intervalo entre 1500 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ ,
  - un pico D, característico de los materiales carbonosos cuyo valor máximo es proporcional al número de defectos estructurales de las capas gráficas, situado en un intervalo
- 55
- entre 1200 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ ,
  - un pico 2D, característico de los materiales gráficas proporcional al número de capas gráficas de forma que su valor máximo aumenta cuanto menor es el número de capas gráficas, situado en un intervalo entre 2600 y 2800  $\text{cm}^{-1}$ ,
- 60 donde la relación entre el valor máximo del pico D respecto a la del pico G está comprendida entre 0,14 y 0,95 y la relación entre el valor máximo del pico G respecto a la del pico 2D está comprendida entre 0,25 y 4.

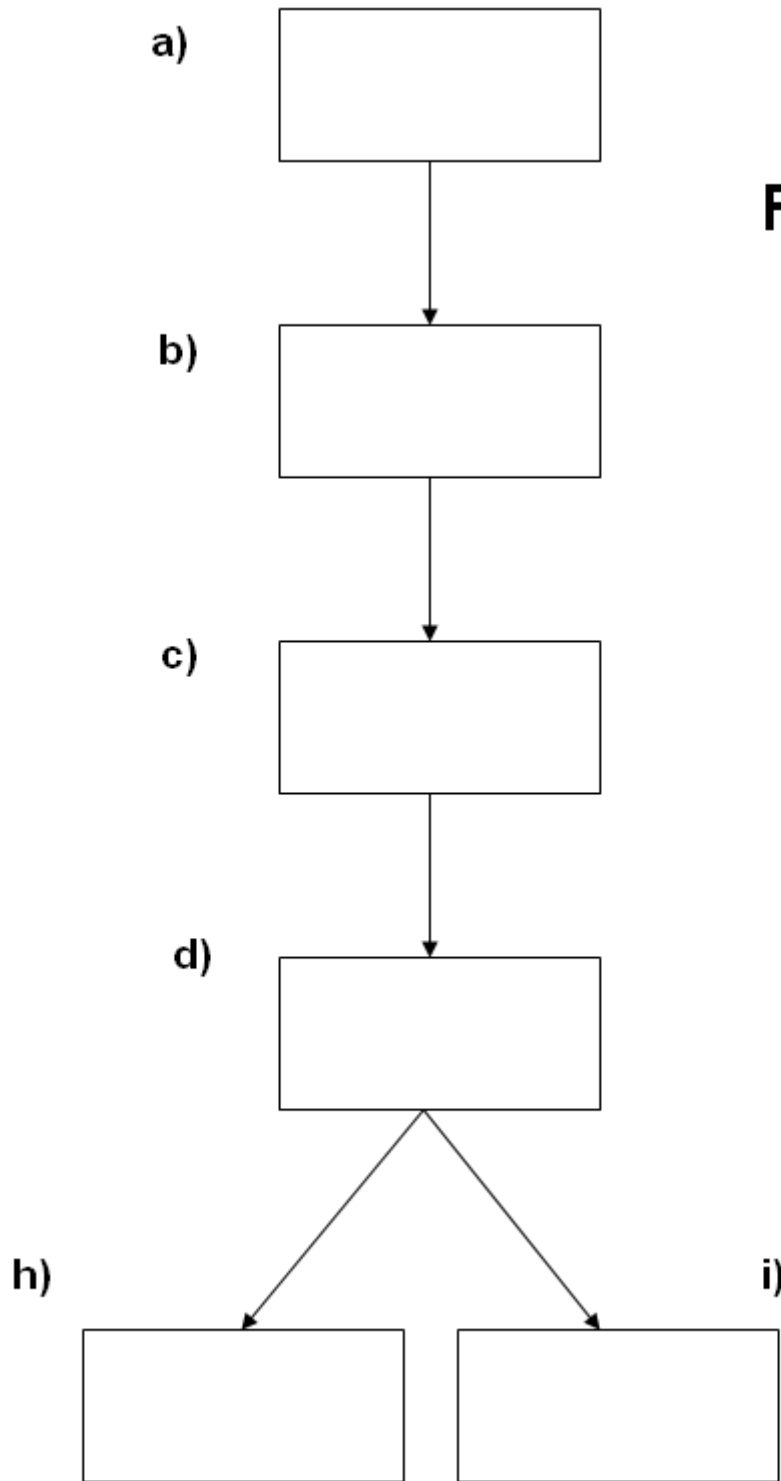
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido, dicho procedimiento comprendiendo las siguientes etapas:
- 5 a) Obtención de una pasta base (1) mediante la disposición y dosificado de los siguientes materiales:
- 10 i. nanofibras de carbono (1.1) en forma de polvo seco cuya estructura comprende una cinta continua de capas grafiticas enrollada en espiral entorno y a lo largo al eje principal s de cada una de las nanofibras de carbono (1.1), donde dicha cinta está formada por un apilamiento de menos de once capas grafiticas,
- ii. polvo intercalante (1.2),
- iii. un primer líquido (1.3) ligante,
- 15 donde el límite superior de la proporción líquido-sólido expresada en ml de líquido por mg de sólido es de 0,5 ml por cada 1 mg y el límite inferior de la proporción líquido-sólido expresada en ml de líquido por mg de sólido es de 0,01 ml por cada 1 mg,
- 20 b) fragmentación, intercalación y exfoliación de las nanofibras de carbono (1.1) que forman la pasta base (1) obtenida en la etapa a), mediante la aplicación combinada de esfuerzos de compresión y esfuerzos de cizalla para la obtención una pasta base modificada (2) que comprende plaquetas de grafeno (4),
- c) adición de un segundo líquido (3) a la pasta base modificada (2) que comprende plaquetas de grafeno (4) para la obtención de una dispersión de plaquetas de grafeno (5) en dicho segundo líquido (3),
- 25 d) aplicación de energía mediante un proceso físico a la dispersión de las plaquetas de grafeno (4) en dicho segundo líquido (3) obtenida en la etapa c) para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (6) en un segundo líquido (3), en donde dicho segundo líquido (3)
- actúa como medio transmisor de la energía aportada en la etapa d) favoreciendo de esta forma la transmisión de dicha energía que permitirá la homogeneización de la dispersión (5) de plaquetas de grafeno (5) en un segundo líquido (3) y,
  - 30 • evita que las plaquetas de grafeno (4) una vez exfoliadas vuelvan a unirse debido a la afinidad existente entre dicho segundo líquido (3) y los materiales grafiticos de tal forma que las plaquetas de grafeno (4) en dispersión son más estables que las plaquetas de grafeno (4) aglomeradas de forma que se previene la atracción entre las mismas y consecuentemente su aglomeración, en donde
- 35 el polvo intercalante (1.2):
- es introducido entre las capas grafiticas que las forman y a través de sus bordes de plano (1.1.1) para exfoliar las nanofibras de carbono (1.1),
  - 40 • tiene una energía de adsorción con respecto a las nanofibras de carbono (1.1) superior a la que tiene el benceno con respecto a dichas nanofibras de carbono (1.1),
- el primer líquido ligante (1.3):
- 45 • es tal que la energía de solvatación del polvo intercalante (1.2) en el primer líquido (1.3) es inferior a la energía de adsorción del polvo intercalante (1.2) en las capas grafiticas que forman las nanofibras de carbono (1.1), es decir, el primer líquido (1.3) presenta una afinidad por el polvo intercalante (1.2) menor que la que este último tiene con las capas grafiticas de las nanofibras de carbono (1.1),
- 50 • tiene una tensión superficial,  $\gamma_L$ , cuyo valor se encuentra entre 20 y 35 mJ/m<sup>2</sup> y un parámetro de solubilidad de Hildebrand a 25°C,  $\delta T$ , cuyo valor se encuentra entre 18 y 30 MPa<sup>1/2</sup>,
- el segundo líquido (3):
- 55 • tiene una afinidad por el polvo intercalante (1.2) menor que la que este último tiene con las nanofibras de carbono, es decir, la energía de solvatación del polvo intercalante (1.2) en el segundo líquido (3) es inferior a la energía de adsorción del polvo intercalante en las capas grafiticas que forman las plaquetas de grafeno (4),
- 60 • tiene una tensión superficial,  $\gamma_L$ , cuyo valor se encuentra entre 20 y 35 mJ/m<sup>2</sup> y un parámetro de solubilidad de Hildebrand,  $\delta T$ , cuyo valor se encuentra entre 18 y 30 MPa<sup>1/2</sup> (equivalente a j/cm<sup>3</sup>; 2.0455 x (cal/cc) <sup>1/2</sup> a 25°C,
- y en donde las plaquetas de grafeno (4) de la dispersión (6) uniforme en un segundo líquido (3) obtenidas en las etapas d) responden a un espectro Raman que presenta:

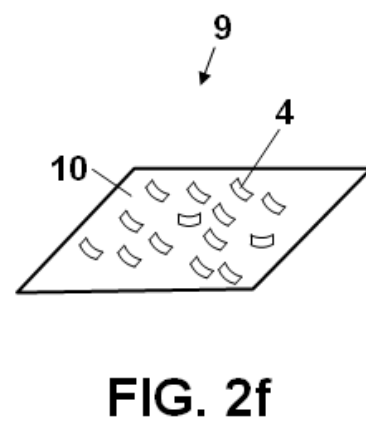
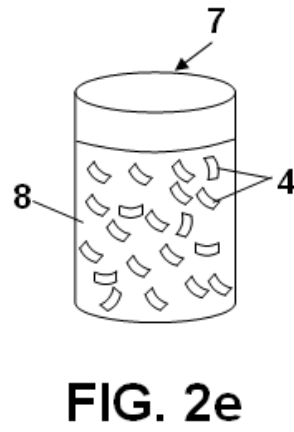
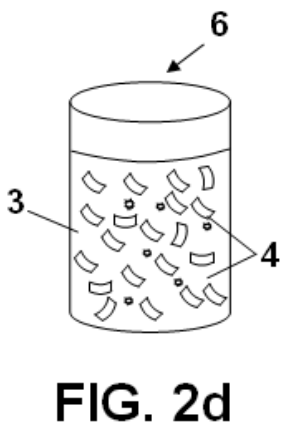
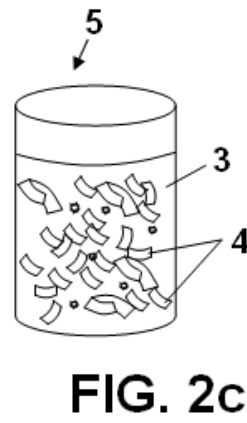
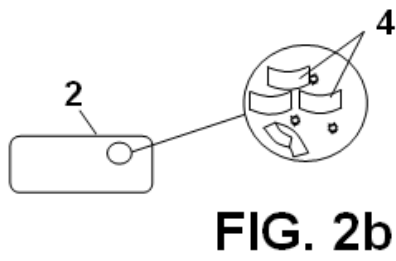
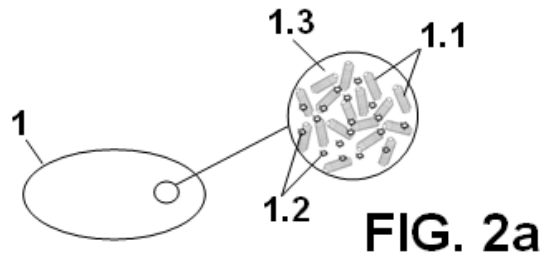
- un pico G,
  - un pico D,
  - un pico 2D,
- 5 donde la relación entre el valor máximo de intensidad del pico D respecto a la del pico G está comprendida entre 0,14 y 0,95 y la relación entre el valor máximo de intensidad del pico G respecto a la del pico 2D está comprendida entre 0,25 y 4..
2. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 1 en donde las nanofibras de carbono (1.1) se obtienen a partir del siguiente procedimiento:
- 10 e) dosificación de al menos los siguientes compuestos (11):
- 15 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,
- 20 f) introducción de los compuestos (11) dosificados enumerados en la etapa a) en un horno (12) 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 sobre las partículas catalíticas en dispersión en el gas de transporte aplicando la técnica de catalizador flotante para la obtención de las nanofibras de carbono (1.1) en forma de polvo seco.
- 25 3. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 1 en donde las nanofibras de carbono (1.1) se someten a una etapa previa g) consistente en un tratamiento térmico de las nanofibras de carbono (1.1) mediante su exposición a una temperatura comprendida entre 1500°C y 3000°C, en una atmósfera inerte, para la purificación, la
- 30 deshidrogenación, la desfuncionalización y la cristalización de dicho material grafitico 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 las nanofibras de carbono (1.1) de partida.
4. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 1 en donde la proporción nanofibras de carbono (1.1)-polvo intercalante (1.2) expresada en mg tiene un límite superior de 1 mg de nanofibras de carbono (1.1) por cada 50 mg de polvo intercalante (1.2) y un límite inferior de 1 mg de nanofibra de carbono (1.1) por cada 0,5 mg de polvo intercalante (1.2).
- 35 5. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 5 en donde el polvo intercalante (1.2) es un compuesto heterocíclico aromático.
6. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 5 en donde el polvo intercalante (1.2) comprende un compuesto seleccionado del grupo de las triaminopirimidinas, los pirenos, las porfirinas, los perilenos, las triazinas o de cualquier de sus
- 45 compuestos derivados.
7. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 1 en donde el polvo intercalante (1.2) comprende un compuesto seleccionado del grupo de las melaminas, melaminas funcionalizadas o un complejo de las triaminopirimidinas con derivado del ácido barbitúrico.
- 50 8. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 1 en donde la pasta base modificada (2) además comprende nanofibras de carbono (1.1), nanofibras de carbono intercaladas y polvo intercalante (1.2).
- 55 9. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 1 en donde la etapa b) del procedimiento se lleva a cabo mediante una trituradora, un molino ultracentrífugo, un molino de impacto de palas, un molino de impacto de rotor, un molino de corte, un molino de cuchillas, un molino de mortero, un molino de discos, un molino mezclador, un molino
- 60 de bolas, un molino de bolas vibrante o un molino planetario de bolas.
10. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 8 en donde en la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo un proceso de exfoliación adicional de las nanofibras de carbono intercaladas.

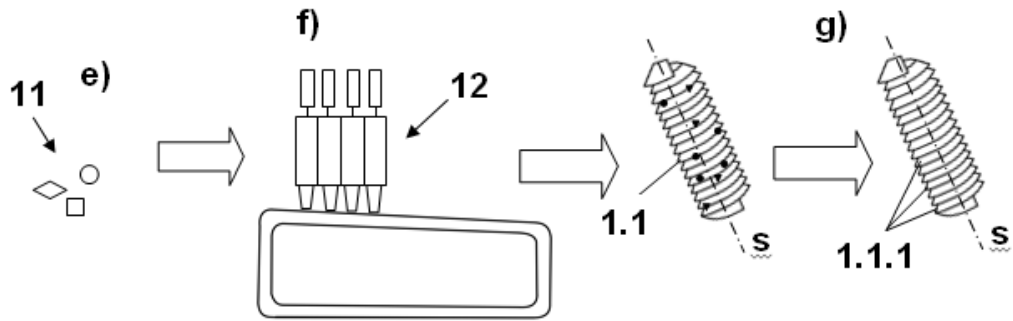


- 5 11. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 1 en donde la etapa d) del procedimiento se lleva a cabo mediante procesos físicos seleccionados del grupo de sonicado y agitación mecánica.
- 10 12. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 8 en donde a continuación de la etapa d) se lleva a cabo una etapa h) de lavado con filtro de la dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (6) en el segundo líquido (3) mediante la utilización de un tercer líquido (8) para la obtención de una dispersión uniforme modificada de plaquetas de grafeno (7) en dicho tercer líquido (8) donde se ha retirado una parte del polvo intercalante (1.2).
- 15 13. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 8 en donde a continuación de la etapa d) se lleva a cabo una etapa i) para la obtención de un recubrimiento (9) de un soporte (10) con plaquetas de grafeno (4) y polvo intercalante (1.2) llevada a cabo mediante la deposición de la dispersión uniforme de plaquetas de grafeno (6) en un segundo líquido (3) sobre un soporte (10) y después evaporando el segundo líquido (3).
- 20 14. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 13 en donde lleva a cabo un proceso adicional de lavado de dicho recubrimiento (9) del soporte (10) con plaquetas de grafeno (4) y polvo intercalante (1.2) con un cuarto líquido con el fin de retirar el polvo intercalante (1.2).
- 25 15. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 1 en donde el primer líquido (1.3) es seleccionado del grupo N,N-dimetilformamida, tetrahidrofurano y isopropanol.
- 30 16. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según las reivindicaciones 12 o 14 en donde el tercer líquido (8) y el cuarto líquido utilizados son tales que la energía de solvatación entre el polvo intercalante (1.2) y el tercer líquido (8) y la energía de solvatación entre el polvo intercalante (1.2) y el cuarto líquido (8) son superiores a la energía de adsorción entre el polvo intercalante (1.2) y las capas gráficas que forman las plaquetas de grafeno (4), de forma que dichos tercer y cuarto líquidos presentan una afinidad por el polvo intercalante (1.2) mayor que la que este último tiene con las capas gráficas de las plaquetas de grafeno (4).
- 35 17. Procedimiento para la obtención de una dispersión uniforme de plaquetas de grafeno en un líquido según la reivindicación 1 en donde el pico G está situado en un intervalo entre 1500 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , el pico D está situado en un intervalo entre 1200 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ , y el pico 2D está situado en un intervalo entre 2600 y 2800  $\text{cm}^{-1}$ .
- 40

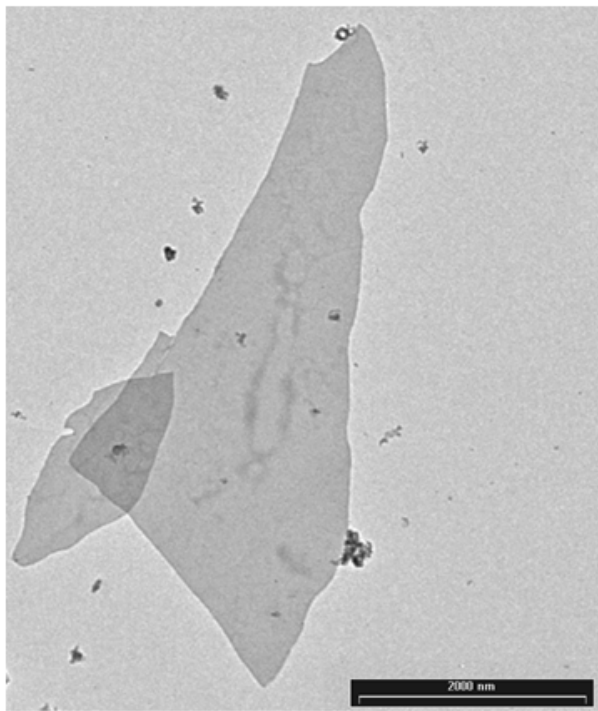


**FIG. 1**

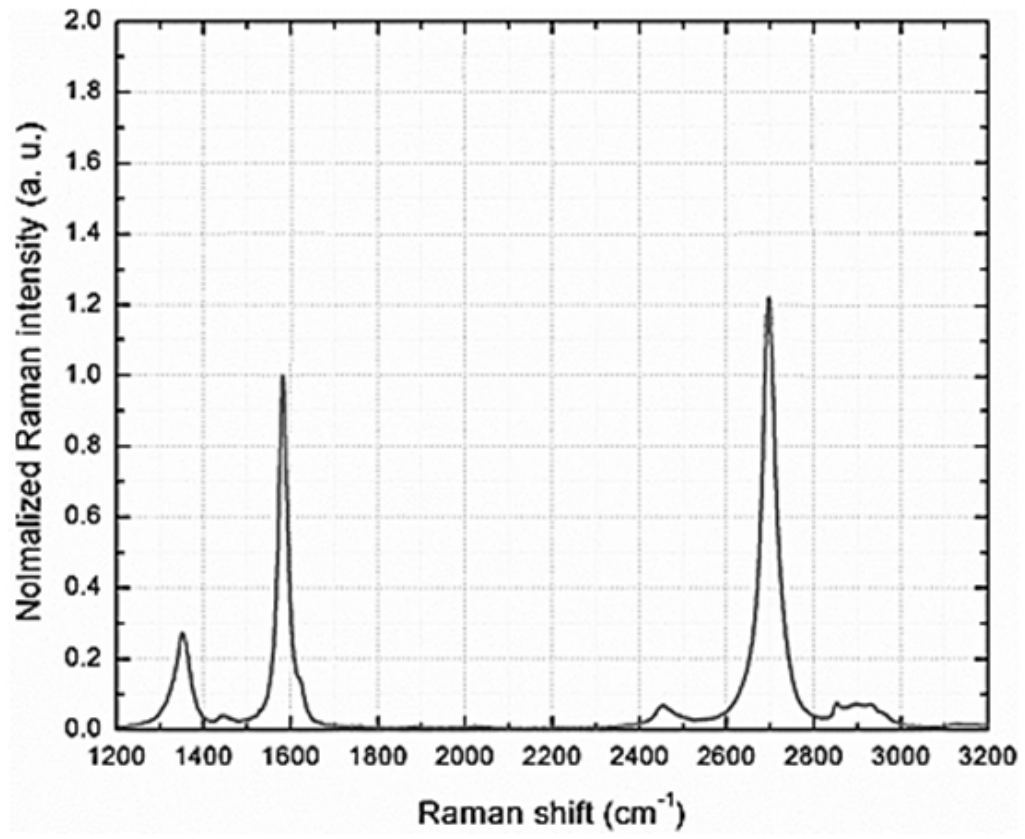




**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**