

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 830**

51 Int. Cl.:

**B82Y 40/00** (2011.01)  
**C01B 21/064** (2006.01)  
**C01G 31/02** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**C01G 39/06** (2006.01)  
**C01G 41/00** (2006.01)  
**H01M 4/583** (2010.01)  
**C01B 19/00** (2006.01)  
**C25B 1/00** (2006.01)  
**H01M 4/587** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2012 PCT/SG2012/000440**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13089642**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2012 E 12856906 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2791057**

54 Título: **Procedimiento de formación de minerales en capas hexagonales expandidos mediante una carga electroquímica y composición para el procedimiento electroquímico**

30 Prioridad:

**14.12.2011 US 201161570330 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.02.2018**

73 Titular/es:

**NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE  
(100.0%)  
21 Lower Kent Ridge Road  
Singapore 119077, SG**

72 Inventor/es:

**LOH, KIAN PING;  
WANG, JUNZHONG y  
CHIU, GORDON**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 655 830 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 formación de minerales en capas hexagonales expandidos mediante una carga electroquímica y composición para el procedimiento electroquímico

### Campo

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la formación de minerales en capas hexagonales (HLM) expandidos y derivados de los mismos mediante una carga electroquímica. Asimismo, la presente invención se refiere a una composición de materia para llevar a cabo la carga electroquímica de un mineral en capas hexagonal (HLM).

### Técnica anterior

- 10 Existe una clase de minerales que se forman a partir de láminas o capas que tienen una estructura cristalina hexagonal y que se denominan en el presente documento minerales en capas hexagonales. Tales minerales incluyen grafito, disulfuro de molibdeno, disulfuro (diseleniuro) de tungsteno, nitruro de boro hexagonal, pentóxido de vanadio, óxidos de vanadio X (por ejemplo, óxido de selenio y vanadio), y minerales similares.

- 15 El grafito es quizás el más conocido de los minerales en capas hexagonales ya que exhibe una exfoliación basal, buena conductividad eléctrica y térmica, resistencia al calor y resistencia a los ácidos. Es un componente importante en muchas tecnologías, tales como soluciones energéticas alternativas de vanguardia, incluyendo baterías y celdas de combustible de hidrógeno. Se usa también en la producción de electrodos y cepillos para motores eléctricos. El grafito es también un componente clave en materiales metalúrgicos y refractarios, y se usa como agente de desmoldeo en moldes, troqueles y revestimientos de moldes cuando se fabrican piezas de metal y piezas fundidas.

- 20 El grafito se obtiene mediante la extracción de minerales ricos en grafito (es decir, rocas de grafito) y la molienda de los mismos hasta la consistencia de arena para permitir la extracción del grafito. El material molido se somete después a una serie de procedimientos de flotación a fin de extraer el grafito.

- 25 Una variante de grafito es el grafito expandido, que es grafito que se ha tratado de tal modo que la distancia entre capas entre los planos cristalinos individuales se expande más allá de las distancias de van der Waals habituales. El grafito expandido tiene mucha más capacidad de almacenamiento de gas y energía que el grafito común.

Un método para expandir el grafito es conocido a partir del documento US2009/028778A1.

- 30 Convencionalmente, la roca de grafito se ha de moler antes de ser procesada para obtener grafito expandido. Para producir grafito expandido usando técnicas de la técnica anterior, las escamas de grafito molido se sumergen en ácidos concentrados. Todos estos procedimientos son de gran consumo de energía, y el procedimiento de intercalación de ácido crea muchos defectos en el grafito, lo que afecta negativamente a la conductividad eléctrica del grafito. Tampoco se prefiere por lo general el trabajo con ácidos ya que estos son cáusticos y difíciles de manipular.

- 35 El grafeno es un derivado del grafito y comprende una lámina bidimensional de carbono atómico ordenado hexagonalmente con propiedades físicas, ópticas y mecánicas muy atractivas, incluyendo gran movilidad de los portadores de carga, conductividad térmica récord y rigidez.

El grafeno de pocas capas (FLG), que se puede obtener mediante la exfoliación de grafito o de óxido de grafito, exhibe unas propiedades de dispersión mejores y, por tanto, puede formar mezclas o materiales compuestos más homogéneos con otros materiales que el grafito. Se espera poder obtener un rendimiento mejorado cuando el FLG sustituya a las escamas de grafito como componente clave en revestimientos, metalurgia y materiales refractarios.

- 40 Lo que se necesita son procedimientos eficaces para formar minerales en capas hexagonales expandidos y derivados de los mismos sin la necesidad de llevar a cabo etapas de procesamiento complejas y potencialmente peligrosas.

### Sumario

- 45 El procedimiento de la invención se define en la reivindicación 1 y la composición de la presente invención se define en la reivindicación 11.

Otro aspecto de la divulgación es un procedimiento para la formación de grafito expandido a partir de una roca de grafito que tiene capas intermedias atómicas separadas por espaciados entre capas. El procedimiento incluye sumergir al menos una porción de una roca de grafito en una suspensión constituida de acuerdo con la composición de la presente invención.

- 50 **Breve descripción de las figuras**

La FIG. 1 es un diagrama esquemático de un sistema de carga electroquímica ilustrativo configurado para llevar

a cabo la carga electroquímica de una o más rocas de HLM para la formación de HLM expandidos y derivados de los mismos;

La FIG. 2 es un diagrama esquemático que ilustra una configuración ilustrativa de un electrodo de rocas de HLM en forma de una jaula de metal que define un interior configurado para contener una o más rocas de HLM;

La FIG. 3 es una vista de arriba a abajo de un conjunto de electrodos ilustrativo que define una pluralidad de electrodos, en el que la polaridad de los electrodos varía en forma de tablero de damas;

La FIG. 4 es un diagrama esquemático de un sistema de carga electroquímica ilustrativo que es similar al de la FIG. 1 y que ilustra una realización que usa un transportador para transportar los HLM expandidos a un recipiente;

La FIG. 5 es un diagrama esquemático que ilustra cómo el grafito expandido forma nanoláminas de FLG; y

Las FIG. 6A a 6D son varios gráficos de datos experimentales tomados de muestras de grafito expandido y FLG.

Los diversos elementos representados son meramente representativos y no están dibujados necesariamente a escala. Determinadas secciones de los mismos pueden estar exageradas, mientras que otras pueden estar minimizadas. Los dibujos pretenden ilustrar una realización ilustrativa de la divulgación que puede ser entendida y llevada a cabo apropiadamente por los expertos habituales en la materia.

### **Descripción detallada**

La presente divulgación se refiere a un procedimiento para la formación de minerales en capas hexagonales (HLM) expandidos y derivados de los mismos mediante una carga electroquímica. La descripción que sigue se basa en parte en grafito como HLM ilustrativo cuyos derivados incluyen escamas de FLG y grafeno que tienen propiedades físicas deseables para una variedad de aplicaciones. Los procedimientos descritos en adelante en el presente documento se aplican de forma general a los HLM, y las porciones de la descripción en base a grafito como HLM ilustrativo son simplemente a modo de ilustración no limitante.

Las siguientes definiciones se aplican a la descripción expuesta en el presente documento.

Mineral en capas hexagonal (HLM): un mineral que tiene una estructura cristalina definida por capas ("capas atómicas") o láminas que tienen una estructura de red cristalina de seis lados (hexagonal). Ejemplos de HLM incluyen grafito, disulfuro de molibdeno, disulfuro (diseleniuro) de tungsteno, nitruro de boro hexagonal, pentóxido de vanadio, óxidos de vanadio X (por ejemplo, óxido de selenio y vanadio), y minerales similares.

Roca de HLM: Roca de mineral en capas hexagonal.

Grafito: un ejemplo de HLM que es una forma cristalina de carbono en la que los átomos de carbono está unidos en capas (capas atómicas) que tienen una estructura de red cristalina de seis lados (hexagonal).

Roca de grafito: un mineral de grafito natural que se extrae directamente, sin ninguna forma de purificación, y que es un ejemplo de una roca de HLM.

Suspensión: escamas de HLM, generadas a partir de HLM molido o triturado, así como derivados de HLM, mezclados con disolvente orgánico y sal para formar un líquido viscoso con buena conductividad eléctrica.

HLM cargado en una 1ª etapa: Escamas de HLM que se han cargado electroquímicamente en el procedimiento descrito más adelante, antes de la expansión. Las escamas de HLM en ese caso se dice que han experimentado una expansión en una 1ª etapa.

HLM expandido: HLM que ha sido tratado de tal modo que los espaciados entre capas entre las capas atómicas de la red cristalina que están unidas débilmente se expanden más allá de las distancias de van der Waals habituales en el cristal.

Grafeno: Una única lámina (capa atómica) de carbono atómico unido mediante enlaces sp<sup>2</sup>.

Grafeno de pocas capas (FLG): Varias capas de grafeno apiladas conjuntamente, bien proporcionadamente (siguiendo la secuencia de apilamiento AB de tipo Bernal) o bien no proporcionadamente.

FL-HLM: Mineral en capas hexagonal de pocas capas, de los cuales el FLG es un ejemplo.

Carga electroquímica: Un procedimiento mediante el cual se aplica una tensión a un material que actúa bien como electrodo o bien como electrolito, por medio del cual se hace pasar corriente eléctrica a través del material, y se produce una conducción iónica en el electrolito. En el caso en el que el material es un HLM tal como grafito y el electrolito incluye compuestos orgánicos, el procedimiento de carga lleva los iones y compuestos orgánicos que se originan en el electrolito a los espaciados entre capas entre las capas intermedias atómicas del HLM.

Sistema de carga electroquímica

La FIG. 1 es un diagrama esquemático de un sistema de carga electroquímica ilustrativo ("sistema") 10 configurado para realizar procedimientos de carga electroquímica de una o más rocas de HLM 20 de acuerdo con la divulgación.

- 5 El sistema 10 incluye un recipiente 40 que contiene una suspensión electrolítica basada en HLM ("suspensión") 50. En un ejemplo, la suspensión 50 está contenida inicialmente en un depósito 60 y es introducida en el recipiente 40 por medio de una tubería de entrada 62 y retirada del recipiente 40 por medio de una tubería de salida 64 mediante la operación de una bomba de circulación 66. En un ejemplo, la suspensión 50 retirada del recipiente 40 por medio de una tubería de salida 64 se dirige a un tanque de almacenamiento 68 mediante una válvula 69.
- 10 Un ejemplo de suspensión 50 contiene trozos pequeños de HLM (es decir, HLM molido), derivados de HLM, HLM expandido o combinaciones de los mismos mezclados con un disolvente orgánico y una sal. Por ejemplo, cuando las rocas de HLM 20 están en forma de grafito, la suspensión 50 contiene pequeños trozos de grafito (molido), derivados de grafito, grafito expandido o combinaciones de los mismos mezclados con un disolvente orgánico y una sal. Un disolvente ilustrativo incluye una combinación de carbonato de propileno y perclorato de litio, carbonato de etileno, líquidos iónicos, y líquidos iónicos/sales de perclorato basados en fosfonio. Las sales pueden estar basadas en una variedad de iones, tales como de potasio, litio, sodio, hierro y similares. La suspensión 50 está constituida por un medio electrolítico para asegurar la carga continua durante el procedimiento de exfoliación electroquímica proporcionando una ruta de baja resistencia entre los electrodos, manteniendo de este modo una alta corriente de carga durante la electrolisis.
- 15 En un ejemplo, la viscosidad de la suspensión 50 es controlada durante el procedimiento de carga electroquímica mediante la adición de HLM expandido 24 a la suspensión. En un ejemplo, la viscosidad de la suspensión 50 varía de 0,05 Pa.s a 50 Pa.s.
- 20 Una suspensión 50 ilustrativa tiene la siguiente composición: Roca de HLM: 25-60 % en peso o 15-20 % en peso; escamas de grafito: 0,1-10 o 0,1-5 % en peso; y un electrolito de 100-200 g/l o 80 g/l-160 g/l de LiClO<sub>4</sub> (5-10 % en peso) en carbonato de propileno: 40-80 % en peso o 70-80 % en peso.
- 25 El sistema 10 incluye una fuente de gas inerte 70 y una tubería 72 que tiene un extremo que está sumergido en la dispersión 50. Un gas ilustrativo para la fuente de gas inerte 70 es N<sub>2</sub> o Ar. La fuente de gas inerte 70 sirve para suministrar burbujas de gas 74 a la suspensión 50 a fin de proporcionar un mecanismo para la agitación de la suspensión.
- 30 El sistema 10 puede incluir también un agitador mecánico 80 que está sumergido en la suspensión 50 y que sirve para agitar (por ejemplo, remover, mezclar, batir, etc.) la suspensión. Se pueden usar otros mecanismos de agitación para agitar la suspensión 50, tales como barras de agitación magnéticas, acústicos, etc. y, a modo de ejemplo, se muestran los mecanismos de agitación mecánicos y gaseosos.
- 35 En un ejemplo, se emplean uno o más separadores porosos 98 para definir diferentes regiones o celdas dentro del recipiente 40.
- 40 El sistema 10 tiene también una primera tubería de salida 90 que sirve para extraer el residuo 54 que se acumula en el fondo del recipiente 40 y una segunda tubería de salida 94 que sirve para retirar las escamas de roca de grafito de la suspensión 50, tal como se describe posteriormente con más detalle.
- 45 El sistema 10 incluye también dos o más electrodos 100, uno de los cuales se muestra, a modo de ejemplo, dispuesto sobre el fondo del recipiente 40 y al que se denomina electrodo del fondo 100B. Al menos uno de los otros electrodos 100 incluye una roca de HLM 20 y tales electrodos se denominan en el presente documento "electrodos de rocas". Los electrodos 100 están conectados también a un medio de alimentación eléctrica 110 mediante un cable 101. El medio de alimentación eléctrica 110 proporciona un potencial eléctrico entre los electrodos 100. En un ejemplo, el medio de alimentación eléctrica 110 está configurado para proporcionar un potencial eléctrico alternante de modo que los electrodos 100 cambian entre ser ánodos y cátodos. El medio de alimentación eléctrica 110 puede proporcionar también una corriente continua. Los electrodos de rocas 100 pueden ser ánodos o cátodos, o pueden alternar entre ser ánodos y cátodos variando el potencial eléctrico y, de este modo, su polaridad.
- 50 Los electrodos de rocas 100 pueden tener una variedad de diferentes configuraciones, cada una de las cuales incluye al menos una roca de HLM 20. La FIG. 1 muestra una configuración simple en la que dos rocas de HLM 20 están eléctricamente conectadas cada una directamente al medio de alimentación eléctrica 110 mediante los cables 101 y, de este modo, funcionan directamente como dos electrodos de rocas 100. La FIG. 2 es un diagrama esquemático que ilustra una configuración ilustrativa en la que el electrodo de rocas 100 comprende una jaula de metal 102 que define un interior 108 configurado para contener una o más rocas de HLM 20. La jaula de metal 102 está conectada eléctricamente al medio de alimentación eléctrica 110 mediante el cable 101. La FIG. 3 es una vista de arriba a abajo de un conjunto de electrodos 106 ilustrativo que define una pluralidad de electrodos 100 en el que la polaridad de los electrodos varía en forma de tablero de damas. Cada electrodo 100 en el conjunto de electrodos 106 define un conjunto de interiores 108 correspondiente, cada uno configurado para contener una o más rocas de HLM 20.
- 55 La FIG. 4 es un diagrama esquemático del sistema 10 que es similar al mostrado en la FIG. 1 y que incluye un transportador 150. El transportador 150 está configurado de tal modo que una porción del mismo se desplaza a través de la suspensión 50. El transportador 150 puede estar formado por una correa o cadena y está configurado para recoger y transportar a un recipiente de almacenamiento 96 las escamas de HLM 22 que han sido exfoliadas

de la roca de HLM 20, tal como se describe más adelante.

### **Carga electroquímica para formar el HLM en una 1ª etapa**

Una primera etapa principal en el procedimiento de formación de un HLM expandido incluye la carga electroquímica del HLM para formar el HLM cargado en una 1ª etapa. Con referencia a la FIG. 1, un aspecto del procedimiento incluye cargar electroquímicamente la suspensión 50. En un ejemplo, la suspensión 50 entra en el recipiente 40 por medio de una tubería de entrada 62 y fluye hacia afuera del recipiente por medio de una tubería de salida 64 debido a la acción de una bomba de circulación 66.

Para cargar electroquímicamente la suspensión 50, se insertan los electrodos de roca 100 en la suspensión, tal como se muestra en la FIG. 1. En un ejemplo, los electrodos 100 (incluyendo el electrodo del fondo 100B) están o bien a una tensión positiva (iones negativos intercalados, por ejemplo,  $\text{ClO}_4^-$ ) o bien a una tensión negativa (iones positivos intercalados, por ejemplo,  $\text{Li}^+$ ) de modo que se propaga un buen campo eléctrico por la suspensión 50.

El procedimiento de carga electroquímica se describe ahora de aquí en adelante usando grafito como HLM ilustrativo.

A fin de cargar electroquímicamente una roca de grafito 20, se usan los electrodos de roca 100 para crear un campo eléctrico con la roca de grafito. En un ejemplo, la tensión de carga proporcionada por el medio de alimentación eléctrica 110 a los electrodos 100 está en el intervalo de aproximadamente 10 V a 20 V de CC con una intensidad de corriente de entre aproximadamente 0,2 A y 2 A. Tal como se ha discutido previamente, se puede proporcionar también una tensión de CA. En un ejemplo, la agitación de la suspensión 50, proporcionada por el agitador mecánico 80 y por la agitación gaseosa de las burbujas de gas 74 procedentes de la tubería de gas 72, contribuye a la exfoliación de las escamas de grafito 22 durante el procedimiento de carga electroquímica. En un ejemplo, la tensión de carga y la corriente procedentes del medio de alimentación eléctrica 110 se controlan de modo que el procedimiento se pueda operar en un modo galvanostático o potenciométrico.

Cuando la roca de grafito 20 se carga electroquímicamente, esta produce escamas de grafito 22, que entran en la suspensión 50 y se convierten en parte de la misma. En un ejemplo, se añade grafito expandido 24 a la suspensión 50 en momentos apropiados para mantener o modificar (por ejemplo, mejorar) la viscosidad y la conductividad de la suspensión. Esto permite también mantener o modificar la corriente de carga procedente del medio de alimentación eléctrica 110 ya que la corriente de carga disminuirá si aumenta la resistencia de la suspensión 50.

El procedimiento de carga electroquímica descrito anteriormente hace que la suspensión 50 contenga escamas de grafito cargado en una 1ª etapa 22. Una porción de la suspensión 50 es extraída del recipiente 40 por medio de la tubería 94 al recipiente de almacenamiento 96 o es transportada al mismo mediante el transportador 150. Con referencia a la FIG. 4, este procedimiento se lleva a cabo por medio del transportador 150. La suspensión 50 transferida al recipiente de almacenamiento 96 es decantada para recuperar las escamas de grafito cargado en una 1ª etapa 22 así como materiales sin reaccionar (por ejemplo, grafito no cargado, grafito expandido, etc.).

### **Expansión térmica del HLM cargado en una 1ª etapa**

Una segunda etapa principal del procedimiento incluye la expansión térmica del HLM cargado en una 1ª etapa para formar HLM expandido 24 mediante aplicación de una fuerza de expansión. La fuerza de expansión puede incluir al menos uno de los siguientes: calor, tratamiento con ultrasonidos y presión.

Esta segunda etapa incluye eliminar el disolvente de la suspensión 50 decantada para eliminar sustancialmente el disolvente. Un procedimiento para la eliminación del disolvente incluye dirigir chorros de un gas inerte tal como nitrógeno a la suspensión 50 decantada. El material resultante se aclara en un recipiente con agua desionizada (por ejemplo, 3 veces) para eliminar cualquier resto de disolvente mientras que se deja sedimentar cualquier sólido en el fondo del recipiente, dejando el HLM cargado en una 1ª etapa.

A continuación, se elimina el agua (por ejemplo, mediante secado por aspiración o secado por gravedad), y el recipiente que contiene el HLM cargado en una 1ª etapa se somete a la fuerza de expansión anteriormente mencionada. En un ejemplo, la fuerza de expansión es calor en el que el HLM cargado en una 1ª etapa se trata térmicamente, por ejemplo, sobre una placa calefactora calentada a una temperatura en el intervalo de 200 °C a 300 °C al aire libre. Esto provoca que el HLM cargado en una 1ª etapa se expanda (por ejemplo, las capas intermedias atómicas comienzan a separarse) para formar el HLM expandido 24. Este procedimiento de expansión dura normalmente menos de 5 minutos.

A continuación, se añade agua al HLM expandido 24 para permitir la clasificación hidráulica, en la que el HLM expandido flota hasta la superficie superior del agua y es eliminado de la misma, por ejemplo, retirándolo mediante un procedimiento de paleta o rastrillo. Las impurezas se hunden y sedimentan.

La etapa de carga electroquímica y la etapa de expansión se pueden repetir durante múltiples ciclos sobre el material procesado a fin de mejorar el rendimiento de exfoliación, la dispersión y la porosidad del HLM expandido 24. Tal como se ha mencionado previamente, un único pase a través del procedimiento puede proporcionar un

rendimiento del 90 %. La repetición del procedimiento sobre el material procesado puede mejorar este rendimiento del grafeno de pocas capas por encima del 90 %.

#### **Formación de nanoláminas de grafeno de pocas capas (FLG)**

5 Una tercera etapa principal del procedimiento incluye el procesamiento del HLM expandido 24 para formar nanoláminas o escamas de HLM 22, tal como se ilustra esquemáticamente en la FIG. 5. El grafito expandido se trata con ultrasonidos y/o se muele en un medio líquido para obtener el FLG dispersable 22. El medio líquido puede ser un disolvente hidrófobo o hidrófilo, o una mezcla de ambos con un tensioactivo tal como N,N-dimetilformamida, carbonato de propileno, N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) y similares. Se puede usar también agua o agua con dodecilsulfato sódico (SDS) como medio líquido. Se puede aplicar un tratamiento con ultrasonidos usando ultrasonidos de potencia, baño de ultrasonidos o ultrasonidos en lecho fluidizado. Para obtener FLG dispersable se puede aplicar un molino de bolas planetario con molienda coloidal. En un ejemplo, el proceso de molienda se aplica en primer lugar y, después, el tratamiento con ultrasonidos.

#### **Mediciones experimentales**

15 Una importante verificación de la calidad del grafeno exfoliado es la comparación de la capacidad del litio en una batería de iones de litio con la de grafito expandido comercial. La FIG. 6A muestra el gráfico de la tensión (eje y) frente a la capacidad del litio (eje x) cuando se usa el grafeno exfoliado como ánodo. El ánodo se fabricó con el grafeno exfoliado y aglutinante (Kynar 2801) en una proporción en peso de 80:20 usando N-metil-pirrolidinona (NMP) como disolvente para el aglutinante. Se usó una hoja fina de Cu decapado (espesor de 15  $\mu\text{m}$ , China) como colector de la corriente. Se usó una solución de  $\text{LiPF}_6$  1 M en carbonato de etileno (EC) + carbonato de dimetilo (DMC) (1:1 v/v) (Merck) como electrolito, con una membrana de papel Watman que servía de separador. Una hoja fina de litio metálico (Kyokuto metal Co., Japón) se usó como contraelectrodo y electrodo de referencia. Se fabricaron baterías CR2016 de tamaño moneda (20 mm de diámetro y 1,6 mm de espesor) en una caja de guantes rellena de gas Ar. Se llevaron a cabo una voltametría cíclica y un ciclo de carga y descarga a temperatura ambiente ( $T_a = 24$  °C) usando un verificador de batería múltiple Bitrode (Modelo SCN, Bitrode, EE.UU.) y un sistema Mac-Pile II (Bio-logic, Francia), respectivamente. Para asegurar la percolación del electrolito, las celdas se envejecieron durante 12 horas antes de la medición.

20 Los resultados muestran que el grafeno exfoliado producido mediante el procedimiento descrito en el presente documento (la Fig. 6A muestra una capacidad reversible mucho mayor de 340 mAh/g que la muestra de grafito expandido comercial mostrada en el gráfico similar de la FIG. 6B, la cual tenía una capacidad reversible de solo 120 mAh/g). Las diferentes curvas son para diferentes números de ciclos (1-12 en la FIG. 6A y 1, 2, 5, 10, 20 y 30 en la FIG. 6B).

35 La FIG. 6C y la FIG. 6D muestran los gráficos de la capacidad frente al número de ciclos para el mismo, comparando la capacidad del grafeno exfoliado producido tal como se divulga en el presente documento (FIG. 6C) con la del grafito expandido comercial (estado de la técnica) (FIG. 6D). Estos resultados muestran que el grafeno exfoliado formado usando el procedimiento divulgado en el presente documento tiene un comportamiento cíclico muy estable y tiene una mayor capacidad que las muestras comerciales de la técnica anterior.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de formación de un mineral en capas hexagonal (HLM) expandido que comprende:
 

sumergir al menos una porción de una roca de HLM en una suspensión constituida por una mezcla de roca de HLM expandido, una sal metálica y un disolvente orgánico.

5 en el que la roca de HLM tiene capas intermedias atómicas cada una con una estructura de red cristalina hexagonal, con las capas intermedias atómicas separadas por espaciados entre capas;

cargar electroquímicamente la roca de HLM incorporando la roca de HLM en al menos un electrodo y llevar a cabo la electrolisis a través de la suspensión usando el al menos un electrodo, introduciendo de este modo el disolvente orgánico y los iones de la sal metálica procedentes de la suspensión en los espaciados entre capas de la roca de HLM para formar un HLM cargado en una 1ª etapa que es exfoliado de la roca de HLM; y

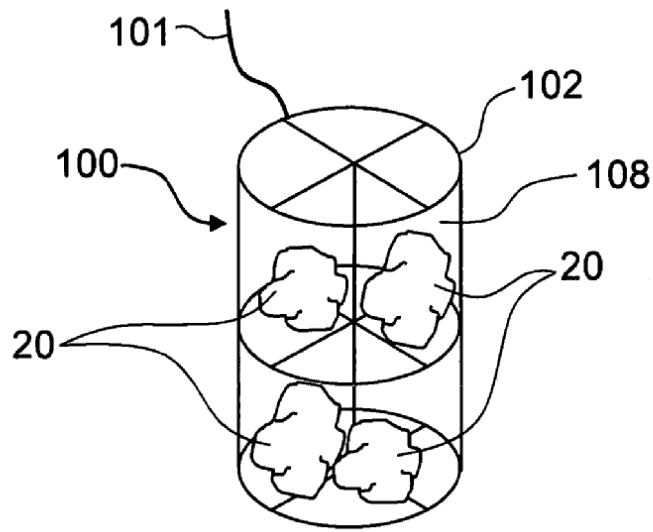
10 expandir el HLM cargado en una 1ª etapa aplicando una fuerza de expansión para aumentar los espaciados entre capas entre las capas atómicas,

en el que la suspensión tiene la siguiente composición:

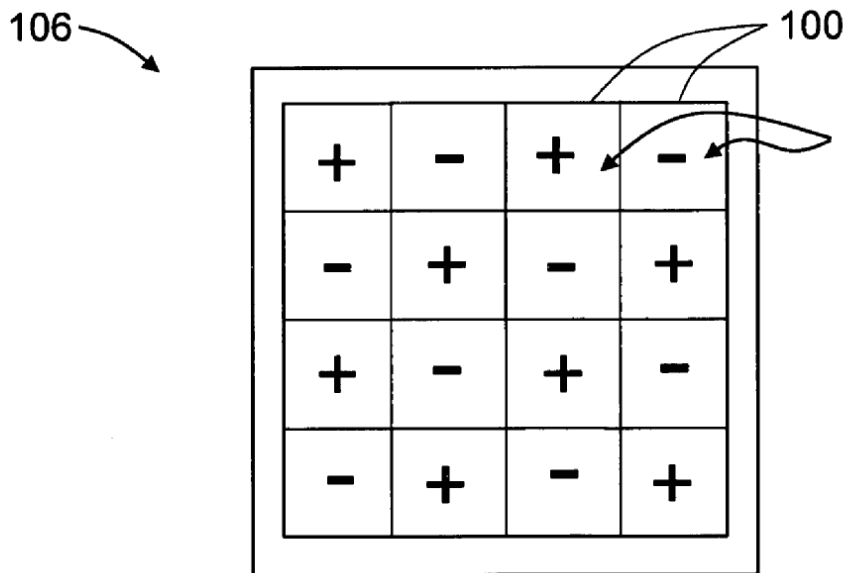
  - roca de HLM: 15-20 % en peso;
  - escamas de HLM: 0,1-5 % en peso; y
  - un electrolito de 80-160 g/l de  $\text{LiClO}_4$  (5-10 % en peso) en carbonato de propileno: 70-80 % en peso.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el HLM es un mineral seleccionado entre el grupo de HLM que comprende: grafito, disulfuro de molibdeno, disulfuro (diseleniuro) de tungsteno, nitruro de boro hexagonal, pentóxido de vanadio, y óxidos de vanadio X.
- 20 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fuerza de expansión incluye al menos uno de los siguientes: calor, tratamiento con ultrasonidos y presión.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la suspensión tiene una viscosidad en el intervalo de 0,05 Pa.s a 50 Pa.s.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende adicionalmente mantener la viscosidad en el intervalo durante la etapa de carga electroquímica mediante la adición de HLM expandido a la suspensión.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la formación de el al menos un electrodo a partir de una jaula de metal configurada para contener la roca de HLM.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente el empleo de múltiples electrodos, que incluyen cada uno al menos una roca de HLM.
- 30 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente el transporte del HLM cargado en una 1ª etapa desde la suspensión hasta un recipiente de almacenamiento.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la agitación de la suspensión durante la etapa de carga electroquímica.
- 35 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los iones metálicos incluyen iones de litio y en el que el disolvente orgánico comprende carbonato de propileno.
11. Una composición de materia útil para llevar a cabo la carga electroquímica de un mineral en capas hexagonal (HLM), que comprende:
  - roca de HLM: 15-20 % en peso;
  - escamas de HLM: 0,1-5 % en peso; y
  - 40 un electrolito de 80-160 g/l de  $\text{LiClO}_4$  (5-10 % en peso) en carbonato de propileno: 70-80 % en peso.
12. La composición de materia de la reivindicación 11, en la que la composición está en forma de una suspensión que tiene una viscosidad en el intervalo de 0,05 Pa.s a 50 Pa.s.
13. La composición de materia de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el HLM es un mineral seleccionado entre el grupo de HLM que comprende: grafito, disulfuro de molibdeno, disulfuro (diseleniuro) de tungsteno, nitruro de boro hexagonal, pentóxido de vanadio, y óxidos de vanadio X.
- 45





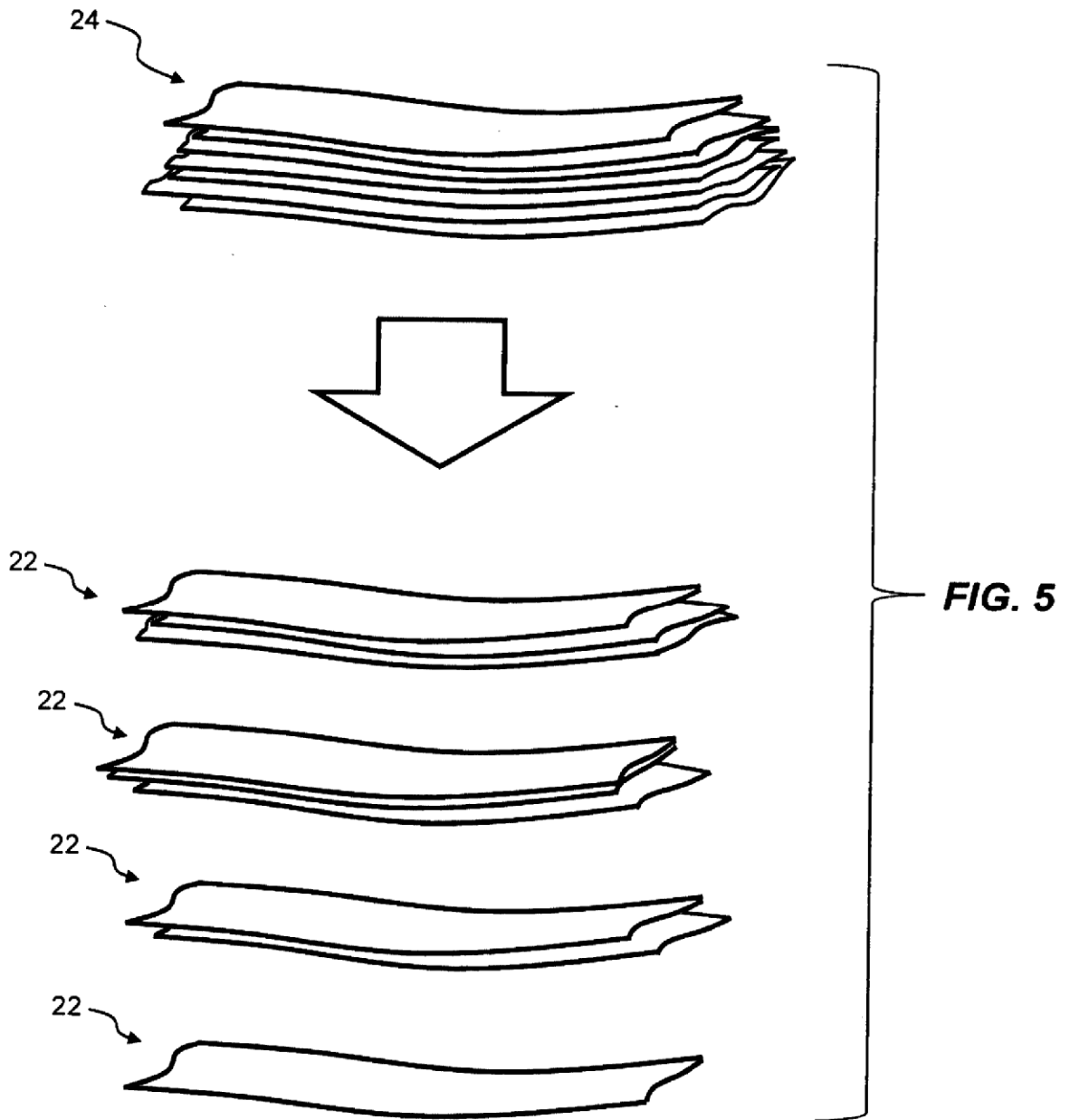


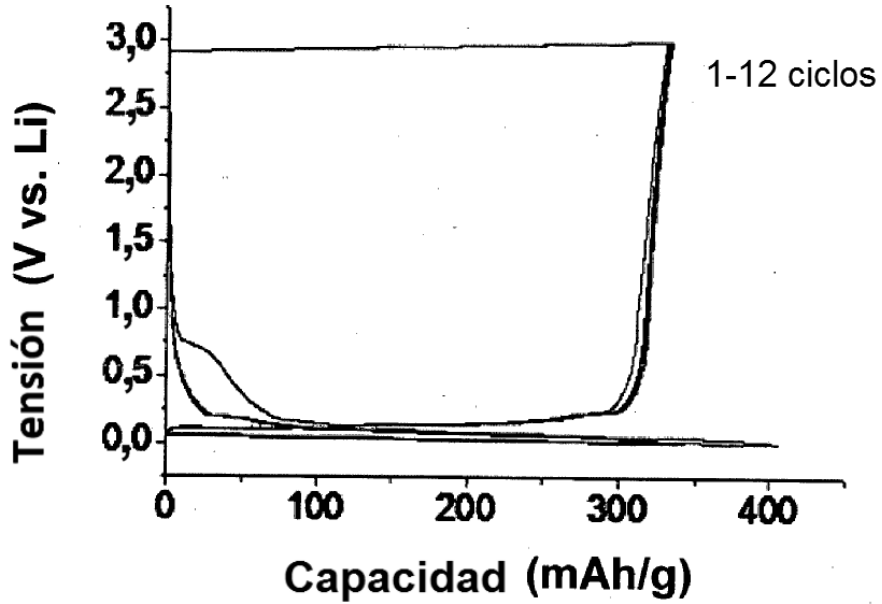
**FIG. 2**



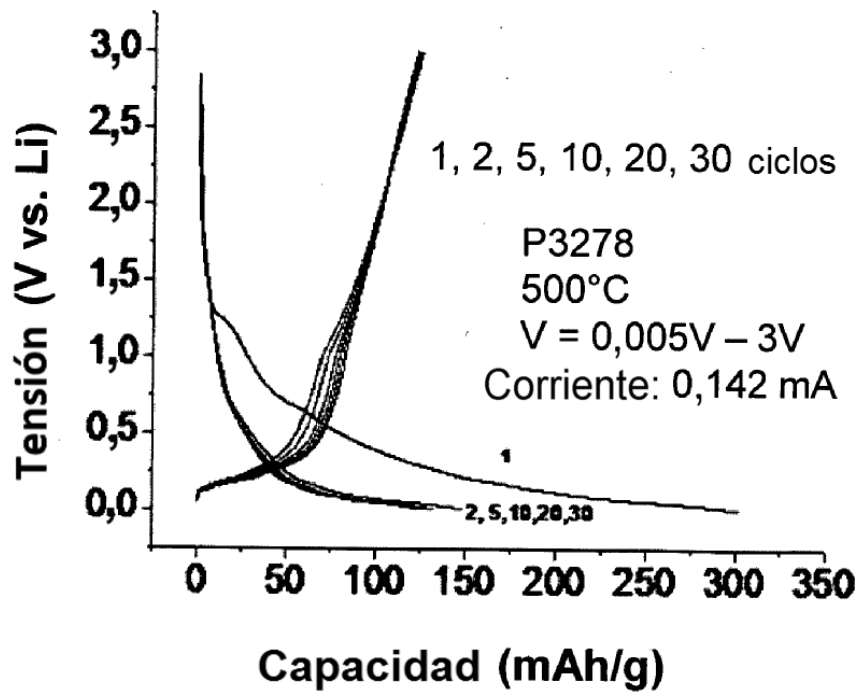
**FIG. 3**



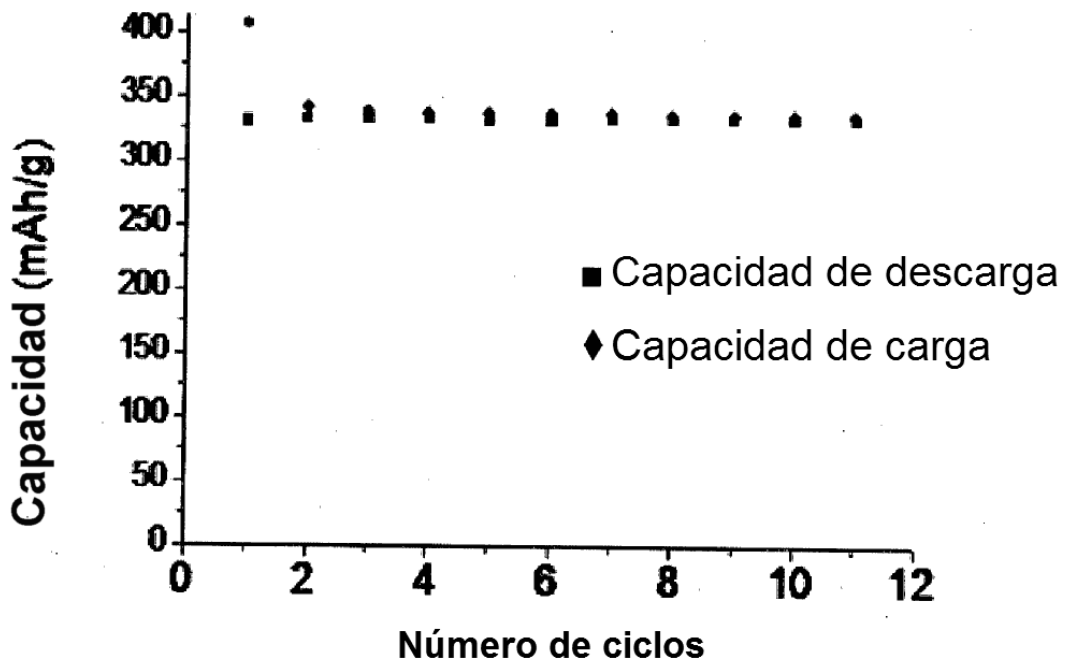




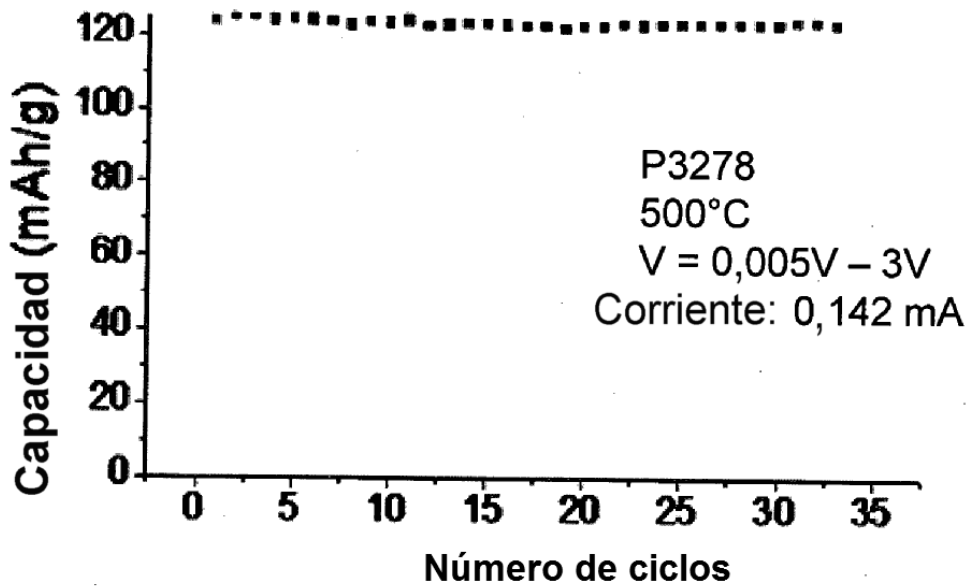
**FIG. 6A**



**FIG. 6B**



**FIG. 6C**



**FIG. 6D**