

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 530**

51 Int. Cl.:

C01B 32/20	(2007.01)
B82Y 40/00	(2011.01)
C01B 32/22	(2007.01)
C01B 32/19	(2007.01)
C01B 32/194	(2007.01)
B82Y 30/00	(2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2008 PCT/FR2008/001178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2009 WO09056696**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2008 E 08844804 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2176164**

54 Título: **Procedimiento de solubilización del grafito**

30 Prioridad:

09.08.2007 FR 0705803

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

13.04.2018

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (100.0%)
3 rue Michel-Ange
75794 Paris Cedex 16, FR**

72 Inventor/es:

**PENICAUD, ALAIN y
VALLES, CRISTINA**

74 Agente/Representante:

POINDRON, Cyrille

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 663 530 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 solubilización del grafito

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de solubilización de grafito intercalado y aplicaciones del mismo, específicamente para la fabricación de materiales compuestos y la purificación de grafito.

10 La presente invención se refiere, en particular, a soluciones de grafito y planos de grafenos obtenidos mediante dicho procedimiento, así como a usos de estas soluciones y planos de grafito.

15 La obtención de grafito en forma de soluciones presenta un gran interés por sus aplicaciones industriales, en particular por su formulación para una aplicación dada. En efecto, tales soluciones se pueden usar fácilmente para depositar planos de grafito sobre un sustrato dado, para formar películas de grafito o para elaborar, mediante impregnación, materiales compuestos que contienen grafito. Estas soluciones abren también la vía a la purificación de grafito.

20 En la descripción que sigue a continuación, las referencias entre corchetes ([]) remiten a la lista de referencias presentada tras los ejemplos.

Estado de la técnica

25 El carbono es conocido por tener cuatro estructuras o familias de estructuras cristalinas únicas: el diamante, el grafito, los fullerenos y los nanotubos de carbono.

30 La estructura tubular de los nanotubos de carbono les confiere propiedades mecánicas, eléctricas y químicas únicas. Por esta razón, se usan normalmente en materiales compuestos (Schaffer, M. S. P., Windle, A. H., "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/poly (vinyl alcohol) Composites", *Adv. Mater.*, 11, págs. 937-941 (1999) [Ref. 1]), en pilas de combustible de hidrógeno (Ye, Y., Ahn, C. C., Witham, C., Fultz, B., Liu, J., Rinzler, A. G., Colbert, D., Smith, K. A., Smalley, R. E., "Hydrogen Absorption And Cohesive Energy Of Single-Walled Carbon Nanotubes", *App. Phys. Lett.*, 74, págs. 307-2309 (1999) [Ref. 2]; Liu, C., Fan, Y. Y., Liu, M., Cong, H. T., Cheng, H. M., Dresselhaus, M. S., "Hydrogen Storage In Single-Walled Carbon Nanotubes At Room Temperature", *Science*, 286, págs. 1127-1129 (1999) [Ref. 3]; Kong, J., Chapline, M. G., Dai, H., "Functionalized Carbon Nanotubes For Molecular Hydrogen Sensors", *Adv. Mater.* 13, 1384-1386 (2001) [Ref. 4]), en supercondensadores (Aldissi, M.; Schmitz, B.; Lazaro, E.; Bhamidipati, M.; Dixon, B., "Conducting Polymers In Ultracapacitor Applications", *56.sup.th Annu. Tech. Conf.-Soc. Plast. Eng.*, (Vol. 2), págs. 1197-1201 (1998) [Ref. 5]; An, K. H.; Kim, W. S.; Park, Y. S.; Moon, J.-M.; Bae, D. J.; Lim, S. C.; Lee, Y. S.; Lee, Y. H. "Electrochemical Properties Of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes", *Adv. Funct. Mater.* 11, págs. 387-392 (2001) [Ref. 6]), en catálisis (Yu, R., Chen, L., Liu, Q., Lin, J., Tan, K. -L., Ng, S. C., Chan, H. S. O., Xu, G.-Q., Hor, T. S. A. "Platinum Deposition On Carbon Nanotubes Via Chemical Modification", *Chem. Mater.* 10, págs. 718-722 (1998) [Ref. 7]; (Planeix, J. M.; Coustel, N.; Coq, B.; Brotons, V.; Kumbhar, P. S.; Dutartre, R.; Geneste, P.; Bernier, P.; Ajayan, P. M., "Application Of Carbon Nanotubes As Supports in Heterogeneous Catalysis", *J. Am. Chem. Soc.* 116, págs. 7935-7936 (1994) [Ref. 8]) y en compuestos o sistemas electrónicos de tamaño nanométrico (Tans, S. J., Verschueren, A. R. M., Dekker, C., "Room-Temperature Transistor Based On A Single Carbon Nanotube", *Nature* 393, págs. 49-52 (1998) [Ref. 9]; Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C., "Logic Circuits With Carbon Nanotube Transistors". *Science* 294 págs. 1317-1320 (2001) [Ref. 10]).

50 Sin embargo, el coste relativamente elevado de los nanotubos de carbono ha frenado considerablemente su uso a escala industrial. En efecto, la preparación de los nanotubos de carbono se efectúa actualmente de acuerdo con tres procedimientos: mediante arco eléctrico a alta temperatura, mediante ablación láser, y mediante procedimientos de descomposición catalítica. El método mediante arco eléctrico utiliza dos electrodos de grafito entre los cuales se establece un arco eléctrico, el ánodo se consume para formar un plasma cuya temperatura puede alcanzar 6000 °C (Iijima, S. "Helical Microtubules of Graphitic Carbon." *Nature*, 354, 56-58 (1991) [Ref. 11]); Ebbeson, T. W., Ajayan, P. M. "Large Scale Synthesis Of Carbon Nanotubes", *Nature* 358, págs. 220-222 (1992) [Ref. 12]). La ablación láser consiste en exponer un blanco de grafito a un rayo láser de alta energía, pulsado o continuo. El grafito es vaporizado o bien es expulsado en pequeños fragmentos de algunos átomos (Saito et al., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 236:419-426 [Ref. 13]); Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E., "Crystalline Ropes Of Metallic Carbon Nanotubes". *Science* 273, págs. 483-487 (1996) [Ref. 14]). La preparación de nanotubos de carbono mediante descomposición de hidrocarburos o de compuestos oxigenados en presencia de metales de transición soportados se ha informado en la literatura. La vía más estudiada es la descomposición catalítica del metano, principalmente sobre óxido de hierro (Muradov et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1993, 18:211-215 [Ref. 15]), aunque también sobre Ni/SiO₂ (Ishihara et al., *Chem. Lett.*, 1995, 2:93-94 [Ref. 16]). En consecuencia, el precio de los nanotubos de carbono es muy elevado (del orden de 90 dólares por gramo o más) (Oger, G., "French Firm Hopes To Get PR Bounce Out Of Nanotubes In Tennis Rackets", *Small Times*, Nov. 7, 2001,

http://www.smaltimes.com/articles/article_display.cfm?ARTICLE_ID=267637&p=109) [Ref. 17]), lo que limita su uso a aplicaciones de pequeña magnitud, tal como las puntas para microscopía de efecto túnel.

Así, la comunidad científica ha mostrado interés por un nanomaterial de carbono alternativo que tiene propiedades comparables, pero que es de más fácil acceso y de menor coste: el grafeno.

El grafeno o plano básico del grafito, considerado largo tiempo como un objeto virtual, ha adquirido recientemente una existencia real tras los trabajos de Novoselov et al. (K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, y A. A. Firsov "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306, 666-669 (2004) [Ref. 18]; K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature*, 438, 197 - 200 (2005) [Ref. 19]) que describen las propiedades electrónicas de este objeto singular.

El grafito es conocido por conducir a compuestos de intercalación (*graphite intercalation compounds* o GIC) con donantes o con aceptores de electrones. ("Synthesis of graphite intercalation compounds", A. Hérol in Chemical physics of intercalation, A.P. Legrand et S. Flandrois Eds, *NATO ASI Series*, series B, Vol. 172, págs. 3-45 (1987) [Ref. 20]). Desde 1965 se han obtenido compuestos ternarios de fórmula $M(\text{THF})\text{C}_{24}$ mediante reducción de grafito con una sal alcalina de una molécula poliaromática, en THF. (C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain, J. Golé, *C.R. Acad. Sci. Paris* 260, 4503 (1965) [Ref. 21]). Se ha publicado un procedimiento que comprende la reducción de grafito con un metal alcalino que conduce a un compuesto de intercalación de grafito en presencia de THF (F. Beguin, R. Setton, A. Hamwi, y P. Touzain, "The Reversible Intercalation of Tetrahydrofuran in some Graphite-Alkali Metal Lamellar Compounds", *Materials Science Engineering*, Elsevier Sequoia, Lausanne, vol. 40, páginas 167-173). Este procedimiento permite obtener compuestos de intercalación del grafito en forma de un compuesto ternario de estructura $M(\text{Solv})_y\text{C}_x$ (x comprendido entre 6 y 200, y y comprendido entre 0 y 4) en la que M es un ion metálico alcalino, Solv es una molécula de un disolvente nucleófilo y aprótico tal como el THF.

Desde 2004 y la publicación de Novoselov y col., el mundo de la física se ha apasionado por las propiedades electrónicas del grafeno o plano aislado del grafito ("Electric field effect in atomically thin carbon films", Novoselov y col. *Science* 306, 666 (2004) [Ref. 22]). El método de exfoliación por cizallamiento de Novoselov y col. solo permite obtener unos pocos planos aislados. Además, estos planos se estabilizan sobre una superficie, lo que impide manipularlos posteriormente, integrándolos en una matriz, por ejemplo.

Sin embargo, no existe actualmente ningún método de solubilización del grafito, y las soluciones de grafeno como tales siguen siendo todavía difíciles de conseguir.

Se han comunicado algunos intentos de solubilización, principalmente mediante funcionalización del grafito (Chakraborty et al., "Functionalization of potassium graphite", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 4486-4488 (2007) [Ref. 23]) o del óxido de grafito (Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; McWilliams, J. L.; Hamon, M. A.; Haddon, R. C., "Solution Properties of Graphite and Graphene", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7720-7721 (2006) [Ref. 24]; McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A., "Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite", *Chem. Mater.*, 2007; Artículo ASAP (publicable tan pronto como sea posible) [Ref. 25]).

Estos métodos presentan, no obstante, el inconveniente de que los planos de grafito obtenidos están funcionalizados y desnaturalizados.

Existe, por tanto, una necesidad real de un procedimiento de solubilización del grafito que palie estos defectos, inconvenientes y obstáculos de la técnica anterior, en particular de un procedimiento que permita obtener soluciones de grafeno que se pueden usar fácilmente para el procesado del grafeno para una aplicación dada, reducir los costes de fabricación de materiales compuestos y mejorar la accesibilidad del grafeno en gran cantidad y con una pureza elevada.

Descripción de la invención

La presente invención tiene precisamente como objetivo responder a esta necesidad proporcionando un procedimiento de solubilización del grafito caracterizado por que comprende las etapas siguientes, efectuadas en una atmósfera inerte:

- a) Reducción del grafito con un metal alcalino para obtener un compuesto de intercalación del grafito; y
- b) Exposición de dicho compuesto de intercalación del grafito a un disolvente polar aprótico para obtener una solución de grafeno reducido.

De acuerdo con la invención, el metal alcalino puede ser cualquier metal alcalino que permita la implementación de la presente invención. Se puede seleccionar, por ejemplo, entre el grupo que comprende litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Más en particular, el metal alcalino puede ser litio, sodio o potasio. Preferentemente, el metal alcalino es potasio.

Por "reducción con un metal alcalino" se entiende en el presente documento una reducción en la que está implicado un metal alcalino. Así, la reducción se puede efectuar directamente en presencia de un metal alcalino, por ejemplo en fase de vapor. Son muy conocidos en la técnica los métodos de reducción en presencia de un metal alcalino. El experto en la materia sabrá identificar las condiciones de operación adecuadas para implementar un procedimiento de reducción en presencia de un metal alcalino, por ejemplo en fase de vapor. Concretamente, el experto en la materia se podrá inspirar en los métodos descritos en "Synthesis of graphite intercalation compounds", A. Hérolde en *Chemical physics of intercalation*, A.P. Legrand y S. Flandrois Eds, NATO ASI Series, serie B, Vol. 172, págs. 3-45 (1987), por ejemplo [Ref. 20].

En otra realización, la reducción se efectúa en presencia de una sal de metal alcalino obtenida a partir de un metal alcalino. Por ejemplo, la reducción se puede efectuar en presencia de una sal poliarilo alcalina de fórmula A^+B^- , en la que A^+ representa un catión de un ion alcalino, y B^- representa un anión de un compuesto poliaromático. Tales sales poliarilo alcalinas y el procedimiento de fabricación de las mismas se describen por ejemplo en (C. Stein, J. Poulencard, L. Bonnetain, J. Golé, *C.R. Acad. Sci. Paris* 260, 4503 (1965) [Ref. 21]; "Synthesis of graphite intercalation compounds", A. Hérolde en *Chemical physics of intercalation*, A.P. Legrand y S. Flandrois Eds, NATO ASI Series, serie B, Vol. 172, págs. 3-45 (1987) [Ref. 20]; F. Béguin y R. Setton "New ternary lamellar compounds of graphite", *Carbon* 13, 293-295 (1975) [Ref. 41].

De acuerdo con una realización, el compuesto poliaromático se selecciona entre el grupo que comprende naftaleno, benzofenona, fluorenona, benzoquinona y antraquinona. En una realización particular, el compuesto poliaromático es el naftaleno. En una realización particular, la sal poliarilo alcalina es una sal poliarilo de potasio (es decir, una sal de fórmula A^+B^- , en la que A^+ representa K^+). De forma ventajosa, la sal poliarilo alcalina de fórmula A^+B^- , es una sal de potasio de naftaleno ($Naph^+K^+$).

En otra realización, la reducción se efectúa electroquímicamente en la que el grafito se usa como cátodo y el metal alcalino se presenta en forma de una sal del metal alcalino. La reducción electroquímica del grafito viene acompañada de la inserción de iones alcalinos presentes en la solución.

Por "compuesto de intercalación del grafito" o "GIC" por *Graphite Intercalation Compound* se entiende en el presente documento un compuesto que comprende al menos dos planos individuales de grafito cargados negativamente o positivamente e intercalados por contraiones positivos o negativos. Las sales de metales alcalinos de grafito son un caso particular de GIC en el que los planos de grafito están cargados negativamente y los contraiones son iones alcalinos. El GIC se puede presentar en forma de un compuesto binario de fórmula MC_x en la que M representa un contraión positivo de un metal alcalino (M^+), y x representa un número entero comprendido entre 6 y 200. En particular, el metal alcalino puede ser el potasio. Por ejemplo, el GIC puede ser un compuesto binario de fórmula KC_8 .

En otra realización, el GIC se puede presentar en forma de un compuesto ternario de fórmula $M(Solv)_yC_x$ en la que M es un ion metálico alcalino (M^+), Solv es una molécula de disolvente aprótico, x representa un número entero comprendido entre 6 y 200, e y representa un número entero comprendido entre 0 y 4. La molécula de disolvente puede ser una molécula de un disolvente aromático (por ejemplo benceno o tolueno) o nucleófilo (por ejemplo un disolvente cuya estructura contiene al menos un átomo de oxígeno tal como el THF). Por ejemplo, el GIC puede ser un compuesto ternario de fórmula $K(THF)C_{24}$ o $K(THF)_2C_{24}$.

Por "grafeno reducido" se entiende en el presente documento uno o varios planos de grafito individuales cargados negativamente. La carga negativa está deslocalizada sobre los átomos de carbono que forman el plano de grafito.

De acuerdo con una realización particular, la etapa de reducción a) se efectúa en presencia de un disolvente. Por ejemplo, el disolvente puede ser un disolvente nucleófilo. Por ejemplo, el disolvente nucleófilo puede ser un disolvente aprótico cuya estructura contiene al menos un átomo de oxígeno, en particular el THF.

De acuerdo con una realización particular, el compuesto de intercalación del grafito se presenta en forma de un compuesto binario de fórmula MC_x en la que M representa un contraión positivo de un metal alcalino (M^+), y x representa un número entero comprendido entre 6 y 200. En particular, el metal alcalino puede ser el potasio. Por ejemplo, el compuesto de intercalación del grafito puede ser un compuesto binario de fórmula KC_8 .

De acuerdo con una realización particular, el compuesto de intercalación del grafito se presenta en forma de un compuesto ternario de fórmula $M(Solv)_yC_x$ en la que M es un ion metálico alcalino, Solv es un disolvente nucleófilo cuya estructura contiene al menos un átomo de oxígeno, x representa un número entero comprendido entre 6 y 200, e y representa un número entero comprendido entre 0 y 4. En particular, el metal alcalino es el potasio, el disolvente es el THF y el compuesto de intercalación del grafito es un compuesto ternario de estructura $K(THF)_yC_x$ en la que x representa un número entero comprendido entre 6 y 200, e y representa un número entero comprendido entre 0 y 4. En una realización particular, el compuesto de intercalación del grafito es un compuesto ternario de estructura $K(THF)C_{24}$ o $K(THF)_2C_{24}$.

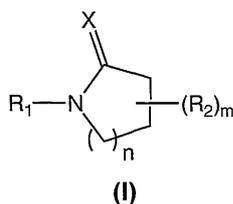
De acuerdo con una realización particular, la etapa de reducción se selecciona entre el grupo que comprende la reducción con un metal alcalino en fase de vapor seguida de una exposición a un disolvente aprótico, la reducción electroquímica y la reducción con una sal poliarilo alcalina en un disolvente aprótico. Por ejemplo, el disolvente puede ser un disolvente aromático, tal como benceno o tolueno. El disolvente puede ser un disolvente aprótico cuya estructura contiene al menos un átomo de oxígeno, tal como el THF.

De acuerdo con una realización particular, la etapa de reducción a) comprende la adición al grafito, en atmósfera inerte, de una sal poliarilo alcalina de fórmula A^+B^- , en la que:

A^+ representa un catión de un ion alcalino, y
 B^- representa un anión de un compuesto poliaromático.

De acuerdo con una realización, el compuesto poliaromático se selecciona entre el grupo que comprende naftaleno, benzofenona, fluorenona, benzoquinona y antraquinona. El disolvente polar aprótico usado en la etapa de mezcla b) tiene una constante dieléctrica de 25 a 200.

El disolvente polar aprótico usado en la etapa de mezcla b) puede responder a la estructura (I) siguiente:

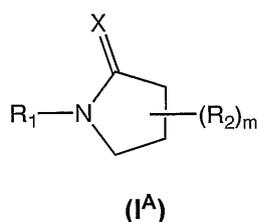


en la que n y m son de forma independiente 1 o 2;
X representa O o S:

R_1 representa H, un grupo alquilo C_1 a C_6 o alqueno C_2 a C_6 , lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C_3 a C_6 o cicloalqueno C_5 a C_6 ; y
 R_2 representa H, un halógeno, un grupo alquilo C_1 a C_6 o alqueno C_2 a C_6 , lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C_3 a C_6 o cicloalqueno C_5 a C_6 , o un grupo -OR en el que R representa un grupo alquilo C_1 a C_6 o alqueno C_2 a C_6 , lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C_3 a C_6 o cicloalqueno C_5 a C_6 .

De forma ventajosa, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I), R_1 representa un grupo alquilo C_1 a C_6 o alqueno C_2 a C_6 , lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C_3 a C_6 o cicloalqueno C_5 a C_6 .

El disolvente polar aprótico usado en la etapa de mezcla b) puede responder a la estructura (I^A):



en la que X, m, R_1 y R_2 son tal como se han definido anteriormente en el presente documento.

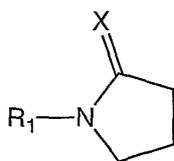
De forma ventajosa, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^A), R_1 representa un grupo alquilo C_1 a C_6 o alqueno C_2 a C_6 , lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C_3 a C_6 o cicloalqueno C_5 a C_6 .

De forma ventajosa, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^A):

X representa O o S; y/o
 R_1 representa un grupo alquilo C_1 a C_4 o alqueno C_2 a C_3 , lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C_5 a C_6 o cicloalqueno C_5 a C_6 ; y/o
m es 1; y/o
 R_2 representa H, un halógeno, o un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado.

Por ejemplo, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^A), R_1 representa metilo, etilo, n-propilo, vinilo o ciclohexilo.

Por ejemplo, el disolvente polar aprótico responde a la fórmula siguiente:

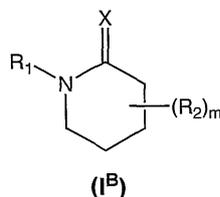


5 en la que X representa O o S, y R₁ representa un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆. Por ejemplo, R₁ representa un grupo alquilo C₁ a C₄ o alquenilo C₂ a C₃, lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C₅ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆. Por ejemplo, R₁ representa metilo, etilo, n-propilo, vinilo o ciclohexilo.

10 Por ejemplo, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^A), X representa O y el disolvente polar aprótico usado en la etapa b) es la N-metil-2-pirrolidinona (NMP), la N-etil-2-pirrolidinona, la N-ciclohexil-2-pirrolidinona o la N-vinil-2-pirrolidinona.

15 De acuerdo con una realización, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^A), X representa S y el disolvente polar aprótico usado en la etapa b) es la N-metil-2-pirrolidinotiona (NMP), la N-etil-2-pirrolidinotiona, la N-ciclohexil-2-pirrolidinotiona o la N-vinil-2-pirrolidinotiona.

El disolvente polar aprótico usado en la etapa de mezcla b) puede responder a la estructura (I^B):



20 en la que m representa 1 o 2;
X representa O o S:

R₁ representa H, un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆; y

25 R₂ representa H, un halógeno, un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆, o un grupo -OR en el que R representa un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆.

30 De forma ventajosa, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^B), R₁ representa un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆.

De forma ventajosa, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^B):

X representa O o S; y/o

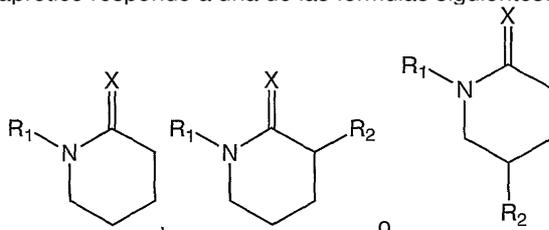
35 R₁ representa un grupo alquilo C₁ a C₄ o alquenilo C₂ a C₃, lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C₅ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆; y/o

m es 1; y/o

R₂ representa H, un halógeno, o un grupo alquilo C₁ a C₄ lineal o ramificado.

40 Por ejemplo, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^B), R₁ representa metilo, etilo, n-propilo, vinilo o ciclohexilo.

Por ejemplo, el disolvente polar aprótico responde a una de las fórmulas siguientes:



45 en las que X representa O o S; R₁ representa un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆; y R₂ representa H, un halógeno, un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆, o un grupo -OR en el que R representa un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆. Por ejemplo, R₁ representa un grupo alquilo C₁ a C₄ o alquenilo C₂ a C₃, lineal o ramificado, o

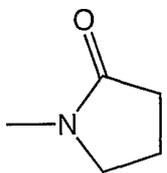
un grupo cicloalquilo C_5 a C_6 o cicloalqueno C_5 a C_6 ; y R_2 representa H, un halógeno, o un grupo alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado. Por ejemplo, R_1 representa metilo, etilo, n-propilo, vinilo o ciclohexilo; y R_2 representa H, metilo, etilo, n-propilo, vinilo o ciclohexilo. Por ejemplo, R_1 y R_2 son iguales. Por ejemplo, R_1 y R_2 son diferentes. Por ejemplo, R_1 y R_2 representan un grupo metilo.

5 Por ejemplo en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^B), X representa O y el disolvente polar aprótico usado en la etapa de mezcla b) es la N-metil-2-piperidinona, la 1,3-dimetil-2-piperidinona, la 1,5-dimetil-2-piperidinona, la N-etil-2-piperidinona, la N-propil-2-piperidinona, la N-ciclohexil-2-piperidinona o la N-vinil-2-piperidinona.

10 De acuerdo con una realización, en el disolvente polar aprótico de fórmula (I^B), X representa S y el disolvente polar aprótico usado en la etapa b) es la N-metil-2-piperidinotona, la 1,3-dimetil-2-piperidinotona, la 1,5-dimetil-2-piperidinotona, la N-etil-2-piperidinotona, la N-propil-2-piperidinotona, la N-ciclohexil-2-piperidinotona o la N-vinil-2-piperidinotona.

15 Por ejemplo, el disolvente polar aprótico puede ser la N-metilpirrolidona o el sulfolano. En una realización particular, el disolvente polar aprótico es la N-metilpirrolidona (NMP).

En el presente documento los términos "N-metilpirrolidona", "N-metil-2-pirrolidona" y "NMP" son intercambiables y se refieren todos al mismo disolvente de fórmula:



20 En una realización particular, la etapa de mezcla b) se efectúa a una temperatura de -22 a 202 °C. Por ejemplo, la etapa de mezcla b) se efectúa a una temperatura de 20 a 25 °C.

25 De forma general, el procedimiento de la invención, en particular la etapa de mezcla b), se puede llevar a cabo con o sin agitación. Cuando se usa un sistema de agitación, este se puede tratar de un sistema de agitación mecánica, magnética o mediante ultrasonidos. En una realización particular, el procedimiento se efectúa con agitación mecánica. En otra realización, el procedimiento se efectúa con agitación magnética.

30 Cabe señalar que aunque el procedimiento de la invención se pueda llevar a cabo con un sistema de agitación que comprende la agitación mediante ultrasonidos, esta última no es en absoluto necesaria. Por otro lado, una ventaja notable del presente procedimiento es que este se basa en un método de disolución suave, a partir de grafito neutro, lo que permite precisamente evitar el uso de ultrasonidos. Así, el procedimiento de la invención permite obtener planos de grafito de gran tamaño.

35 De acuerdo con una realización particular de implementación del procedimiento de la presente invención, se puede aplicar, después de la etapa a) y antes de la etapa b), una etapa (a1) de filtración. Por ejemplo, cuando la etapa (a) del procedimiento implica una reducción en presencia de una sal de metal alcalino obtenida a partir de un metal alcalino, la filtración puede permitir separar la fase líquida (por ejemplo una solución de K^+NaPt^- en THF) de la fase sólida que comprende el compuesto de intercalación del grafito y opcionalmente grafito no reducido. El grafito intercalado con un metal alcalino así obtenido se puede aclarar una o varias veces con un disolvente adecuado. Por ejemplo, tras la etapa de filtración (a1), el compuesto de intercalación del grafito se puede aclarar con el mismo disolvente usado durante la etapa (a), particularmente el THF. El compuesto de intercalación del grafito así aclarado se puede secar opcionalmente antes de la etapa (b).

45 De acuerdo con una realización particular, el procedimiento comprende adicionalmente una etapa de centrifugación (b1), la cual permite separar cualquier fracción no disuelta de la solución de grafito reducido tras la etapa (b). El experto en la materia sabrá determinar las condiciones de centrifugación adecuadas para obtener una solución de grafito reducido límpida, es decir, que no comprende agregados detectables. Por ejemplo, la centrifugación se puede efectuar entre 100 y 20 000 g, durante de 0,1 a 24 horas. En una realización particular, la etapa de centrifugación se efectúa a 2800 g durante 1 hora.

50 De acuerdo con una realización, la presencia de agregados en la solución durante la centrifugación se verifica a simple vista. Así, se puede tomar una muestra de la solución a diferentes intervalos en la etapa de centrifugación para determinar cuándo se podrá obtener una solución límpida (es decir, sin agregados visibles a simple vista). El examen a simple vista permite detectar agregados eventuales que tienen un tamaño mínimo del orden de una décima de milímetro (100 micrómetros).

60 De acuerdo con una realización, la presencia de agregados en la solución durante la centrifugación se verifica mediante un microscopio óptico. Así, se puede tomar una muestra de la solución a diferentes intervalos en la etapa de centrifugación para determinar cuándo se podrá obtener una solución límpida (es decir, sin agregados visibles al

microscopio óptico). El examen al microscopio óptico permite detectar agregados eventuales que tienen un tamaño mínimo del orden de micrómetros. En una realización particular, la muestra de la solución se puede analizar al microscopio óptico con un aumento de 20 a 100.

5 De acuerdo con una realización particular, el procedimiento comprende además una etapa de depósito de planos de grafeno reducido sobre un sustrato dado. Preferentemente, este depósito se efectúa en atmósfera inerte. Una vez efectuado el depósito y eliminado el disolvente, el sustrato se puede exponer al aire libre: los planos de grafeno interaccionan entonces con la superficie y permanecen estabilizados sobre la superficie tras la reoxidación al estado neutro (véase la Figura 3).

10 El depósito de grafeno se puede efectuar mediante simple depósito de una cantidad de solución de grafeno sobre un sustrato, seguido de la evaporación del disolvente polar aprótico usado en la etapa (b) a fin de aislar los planos de grafeno. Por ejemplo, la solución de grafeno reducido de la invención se puede depositar sobre un sustrato dado, y el disolvente se puede evaporar en atmósfera inerte. De este modo, se pueden obtener planos de grafeno depositados sobre el sustrato, una vez que se ha evaporado el disolvente polar aprótico.

El depósito de grafeno se puede efectuar igualmente mediante depósito por aplicación, por ejemplo, con un pincel u otro instrumento que permita el depósito de una película de solución de grafeno sobre un sustrato dado.

20 El depósito de grafeno se puede efectuar también mediante depósito por inmersión (*dip-coating*). Por ejemplo, el sustrato se puede sumergir en la solución de grafeno un cierto tiempo a fin de permitir la adsorción de los planos de grafeno sobre la superficie del sustrato. A continuación se retira el sustrato de la solución, preferentemente a una velocidad uniforme a fin de obtener un revestimiento uniforme, y el disolvente se evapora.

25 El depósito de grafeno se puede llevar a cabo igualmente mediante depósito por rotación (*spin coating*). Por ejemplo, se puede depositar una gota de solución de grafeno sobre un sustrato en rotación, opcionalmente a alta temperatura. Preferentemente, la velocidad de rotación se mantiene constante durante el proceso de modo que se obtenga un depósito uniforme y el disolvente se evapore. Cuando el depósito por rotación se efectúa a alta temperatura, dicha temperatura puede ser de entre 10 y 200 °C.

30 El depósito de grafeno se puede efectuar también mediante depósito y secado de una gota de solución (*drop-casting*). Por ejemplo, se puede depositar una gota de solución de grafeno sobre un sustrato. La gota de disolvente se evapora después, opcionalmente a una temperatura elevada en función del disolvente que se ha de evaporar.

35 Tales métodos son conocidos por el experto en la técnica, que sabrá adaptar las condiciones de implementación en función de parámetros tales como la naturaleza del sustrato, las interacciones entre el sustrato y los planos de grafeno, la mojabilidad del sustrato por el disolvente, y otros parámetros cuya pertinencia reconocerá el experto en la materia.

40 Los sustratos que se pueden utilizar comprenden de forma no exhaustiva cerámicas, metales, vidrio, sílice, molibdenita (MoS₂), mica, grafito y/o plásticos. En una realización, el sustrato puede ser cualquier sustrato conocido, utilizado y/o adaptado para el depósito de nanotubos de carbono o planos de grafeno. Por ejemplo, el sustrato puede ser HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite* o grafito pirolítico altamente orientado), Si/SiO₂, mica o MoS₂.

45 En una realización particular, el sustrato se puede funcionalizar o modificar antes del depósito del grafeno. En efecto, el procedimiento de acuerdo con la invención implica la disolución de un compuesto de intercalación del grafito obtenido mediante reducción del grafito con un metal alcalino (etapa b)). Dicho compuesto de intercalación del grafito está constituido por planos de grafeno cargados negativamente intercalados por cationes de metal alcalino. Así, el grafeno disuelto en un disolvente polar aprótico de acuerdo con el procedimiento de la invención existe en forma de láminas cargadas negativamente. Entre las láminas de grafeno y el sustrato se pueden producir interacciones electrostáticas durante el depósito, en función del estado de la superficie del sustrato. En particular, se pueden producir interacciones desfavorables si el sustrato comprende cargas negativas en la superficie.

50 Por ejemplo, la modificación de la superficie del sustrato se puede efectuar exponiendo dicho sustrato a una solución iónica que contiene cationes que pueden participar en un intercambio iónico con los cationes de metal alcalino presentes sobre las caras exfoliadas de las láminas de grafeno reducido, conllevando de este modo una polarización positiva de la superficie del sustrato cuando esta se pone en contacto con la solución de grafeno reducido obtenido en la etapa b). Por ejemplo, la superficie del sustrato se puede modificar por inmersión (*dip-coating*) en dicha solución iónica. A continuación, el sustrato se puede secar para evaporar el disolvente de la solución iónica, antes del depósito de la solución de grafeno reducido.

55 El experto en la materia sabrá seleccionar las soluciones iónicas adecuadas para ello, y podrá referirse, por ejemplo, a Ill et al., *Biophys. J.*; 1993, 64 : 919-924 [Ref. 46] como ejemplo de implementación de este concepto.

60 Por ejemplo, cuando el metal alcalino de la etapa a) es potasio, se podrá usar una solución acuosa de NiCl₂. Después de la inmersión (*dip-coating*) del sustrato en dicha solución de NiCl₂, se puede secar el sustrato (por ejemplo a vacío, opcionalmente elevando la temperatura para favorecer la evaporación del agua). Así, después del

depósito de la solución de grafeno reducido, los iones Ni^{2+} depositados previamente sobre la superficie del sustrato pueden participar en un intercambio iónico con los iones potasio (K^+) presentes sobre las caras exfoliadas de las láminas de grafeno reducido obtenido en la etapa b).

5 El sustrato se puede modificar también por depósito de una capa monomolecular de un compuesto, a fin de obtener una superficie hidrófoba. Por ejemplo, el sustrato (por ejemplo, mica) puede estar recubierto de una capa de polilisina según protocolos ampliamente conocidos por el experto en la materia.

10 Se prevén igualmente otros tipos de modificaciones de superficie de los sustratos. En general, se podrá recurrir a cualquier método de modificación de superficie conocida por el experto en la materia. La elección del tipo de modificación dependerá de la naturaleza del sustrato, del disolvente polar aprótico usado para solubilizar el grafeno, y de las interacciones fisicoquímicas deseadas al nivel de la superficie del sustrato para mejorar la calidad de los depósitos de grafeno.

15 Las etapas a) y b) del procedimiento se realizan siempre en atmósfera inerte. Por "atmósfera inerte" se entiende en el presente documento un gas o una mezcla de gases que no favorece la reoxidación de los planos de grafeno reducido a planos de grafeno neutro. Por ejemplo, el procedimiento se lleva a cabo en atmósfera gaseosa desprovista de oxígeno. En particular, el procedimiento se puede efectuar en atmósfera de argón o de nitrógeno.

20 El procedimiento descrito en el presente documento resuelve los principales problemas actuales para el desarrollo de la investigación en el campo del grafeno: la falta de muestras y las dificultades de aplicación.

25 Desde 2004, el grafeno ha llevado a numerosos trabajos debido al interés suscitado por sus propiedades electrónicas. [Ref. 18, Ref. 19]. La gran mayoría de estos trabajos, no obstante, son teóricos debido a la dificultad de preparación de las muestras. Por otra parte, se han notificado las primeras pistas hacia materiales compuestos, por reducción de óxido de grafito. (Stankovitch et al., *Nature*, 2006, 442, 282-286 [Ref. 31]).

30 Los inventores de la presente solicitud son los primeros de todos en haber llevado a cabo un procedimiento de disolución de grafito. Desde un punto de vista industrial, está claro que esta posibilidad de obtener soluciones de grafeno es un dato importante en la industria de las nanotecnologías y de los materiales compuestos ya que es crucial para el buen desarrollo de los progresos técnicos en este campo.

35 En un modo de implementación particular, los inventores de la presente invención han conseguido por primera vez obtener la exfoliación espontánea de grafito intercalado por disolución en NMP. Este descubrimiento abre así dos vías prometedoras para el campo del grafeno: la disponibilidad de soluciones de planos de grafeno abre vastas perspectivas para la preparación de materiales compuestos mediante mezcla de polímeros o polimerización *in situ* en la solución de grafeno. Los depósitos de planos de grafeno sobre un sustrato, fácilmente realizables a gran escala gracias al presente descubrimiento, pueden convertirse a partir de ahora en una rutina y permitir una auténtica exploración de la electrónica del grafeno gracias a los depósitos controlados mediante autoensamblaje, depósito en campo, etc.

40 Tal como se ilustra en el Ejemplo 1 siguiente, se ha obtenido un GIC ternario de fórmula $\text{K}(\text{THF})_v\text{C}_x$ reduciendo grafito en una solución de sal de naftaleno de potasio (K^+Naph^-) en THF, en atmósfera inerte. El GIC así obtenido se ha aislado mediante filtración, se ha aclarado y secado, y se ha disuelto en N-metilpirrolidona (NMP). Tras la eliminación de los agregados insolubles por centrifugación, se ha obtenido una solución. En el Ejemplo 1, esta solución de color rojo está constituida por planos de grafeno reducido, disueltos en el disolvente considerado. Si esta solución se expone al aire, vira rápidamente a amarillo pajizo después, en un periodo de varios días, se vuelve incolora en el espacio de unos días.

45 En general, estas soluciones son coloreadas y contienen planos de grafeno reducido, disueltos en el disolvente considerado. Cuando estas soluciones se exponen al aire, se vuelven incoloras, por ejemplo, en un periodo de varios días.

50 Este descubrimiento va en contra de los prejuicios de la técnica según los cuales el experto en la materia consideraba el grafito como un material demasiado estable para estar disuelto en solución. La originalidad del procedimiento de la presente solicitud reside, en parte, en haber pensado en probar a disolver los compuestos de intercalación del grafito en disolventes polares. En más de treinta años de investigaciones experimentales sobre el grafeno, esto nunca se había contemplado ni se había considerado viable.

55 Mediante secado de dicha solución de grafeno en NMP sobre un sustrato, siempre en una atmósfera inerte, se consigue un depósito de planos de grafito (planos de grafeno reducido). Estos pueden encontrar aplicaciones en el campo de la electrónica o la optoelectrónica.

60 Tras el secado, este depósito se puede exponer al aire. La Figura 3 representa una imagen de microscopía de efecto túnel (STM) de baja resolución de la solución en NMP, secada y oxidada. Se observan pequeñas plaquitas depositadas sobre el sustrato. Estas plaquitas tienen ángulos característicos múltiples de 30° que se esperan si se

5 intenta cortar un plano de grafeno según una línea de átomos de carbono. Además, las medidas de altura muestran una mayoría de objetos con una altura de 0,35 nm y algunos con alturas del doble o el triple. Esto corresponde exactamente a la altura esperada, ya que la distancia entre planos en el grafito es de 0,34 nm. (Bernai, J. D., *Proc. Roy. Soc., A*, 106, 749, (1924) [Ref. 35]; Freise, E.J. "Structure of graphite", *Nature* (Londres) 193, 671-672, (1962) [Ref. 36]).

10 La Figura 4 representa una imagen de microscopía de efecto túnel (STM) del depósito de grafeno sobre un sustrato HOPG mediante depósito y secado de una gota (*drop-casting*) de una solución de grafeno reducido en NMP obtenida a partir de partículas de grafito provenientes del limado (*filings* en inglés) de un electrodo de grafito, de acuerdo con el procedimiento de la invención. Tal como se indica en la ventana superior a la derecha de la Figura 4, la diferencia de altura entre la superficie del HOPG y el plano de grafeno es de 0,36 nm, lo que corresponde a la altura esperada, ya que la distancia entre planos en el grafito es de 0,34 nm.

15 Cabe señalar que el procedimiento de la invención permite no solamente obtener planos de grafeno aislados, tal como se ha discutido previamente en el presente documento, sino también cintas de grafeno, tal como se muestra en las Figuras 5 y 6. Estas cintas pueden tener un tamaño de 20 a 100 micrómetros de longitud y ≤ 1 micrómetro de anchura. Se pueden obtener cintas de ≤ 500 nm, ≤ 100 nm, ≤ 50 nm, incluso ≤ 10 nm de anchura. Estas cintas, al igual que los nanotubos de carbono y los planos de grafeno, pueden encontrar aplicaciones en el campo de la electrónica o la optoelectrónica, particularmente las cintas de ≤ 10 nm de anchura. (Voir Hongjie Dai et al., *Science*, 319: 1229-1232 (2008) [Ref. 45]).

25 La Figura 5 representa una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de un depósito de grafeno obtenido por inmersión de una solución de grafeno reducido en NMP sobre un sustrato de Si/SiO₂ (*Si/SiO₂ wafer* en inglés) de acuerdo con el Ejemplo 5. La solución de grafeno reducido se ha obtenido a partir de grafito expandido de acuerdo con el procedimiento de la invención. En esta figura, se pueden distinguir tres cintas de grafeno paralelas con un grosor medio de aproximadamente 1,2 nm (medidas de altura comprendidas entre 0,8 y 1,3 nm).

30 La Figura 6 representa una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de un depósito de grafeno obtenido por inmersión de una solución de grafeno reducido en NMP sobre mica de superficie modificada con níquel (véase el Ejemplo 5). La solución de grafeno reducido se ha obtenido a partir de grafito expandido de acuerdo con el procedimiento de la invención. En esta figura se puede distinguir el extremo de una cinta de grafeno similar a las observadas en la Figura 5. Se ha podido seguir el objeto completamente sobre su longitud que es de aproximadamente 40 micrómetros. Se observa que la altura medida de esta cinta de grafeno depositada sobre mica es de aproximadamente 0,4 nm, que es del orden del grosor teórico de un plano de grafeno.

35 Un plano de grafeno, aislado, en un entorno simétrico tal como una solución, es intrínsecamente inestable.

40 Por "entorno simétrico" se entiende que las dos caras del plano de grafeno son "equivalentes" en cuanto que "ven" la misma cosa. Por el contrario, un plano de grafeno depositado sobre un sustrato tiene dos caras no equivalentes: una está en contacto con el sustrato, la otra está en contacto con el fluido (gas o solución) de encima o con el vacío si el conjunto está al vacío.

45 Así, bajo la acción de las fuerzas de van der Waals, el plano de grafeno se curva espontáneamente para llevar a *nanoscrolls* o nanotubos de carbono en espiral. (Viculis et al., "A chemical route to carbon nanoscrolls", *Science*, 299, 1361 (2003) [Ref. 37]). Tras la reducción con el potasio, los planos de grafito se cargan negativamente, lo que impide la curvatura debido a las repulsiones electrostáticas. Si se deja que las soluciones se vuelvan a oxidar, los planos de grafeno pierden su carga eléctrica y vuelven al estado neutro. La forma plana, por tanto, es un equilibrio inestable que se rompe espontáneamente a favor de una forma enrollada (*nanoscrolls*). Así, una vez depositados sobre un sustrato, los planos de grafeno se pueden volver a oxidar y volver al estado neutro: son estabilizados por interacción con la superficie (como en el caso de la exfoliación mecánica [Ref. 18 y 19]).

50 Las fotos de STM son conclusivas desde este punto de vista (Figuras 3 y 4): se observan muchos objetos cuyo grosor es exactamente el esperado para un único plano de grafeno (0,34 nm con referencia al espacio entre planos del grafito). Algunos objetos de mayor grosor muestran grosores dobles (0,7 nm) o triples (1,05 nm), que corresponden respectivamente a dos o tres planos de grafito (Figura 3).

55 En resumen, las cargas negativas sobre los planos de grafeno impiden el enrollamiento de los planos sobre sí mismos, debido a las repulsiones electrostáticas. Así, las soluciones de grafeno que se pueden obtener mediante el procedimiento de la presente invención son estables. La comunidad científica e industrial dispondrá, por tanto, de soluciones, no solo de algunos planos de grafeno aislados sobre una superficie, sino de una cantidad ilimitada de planos de grafeno disueltos en un disolvente adecuado (por ejemplo, NMP).

60 Si por el contrario las soluciones se exponen al aire, los planos de grafeno se reoxidan, vuelven a ser neutros y llevan a la obtención de nanotubos multipared por enrollamiento de los planos (*nanoscrolls*).

65

El procedimiento de la presente invención conduce, por tanto, de forma muy ventajosa a la obtención, por primera vez hasta donde saben los presentes inventores, de soluciones verdaderas de planos de grafeno aislados y/o de cintas de grafeno aisladas.

5 Estas soluciones tienen un potencial extraordinario a la vista de la intensa actividad de investigación mundial que existe sobre el tema del grafeno desde 2004 (Novoselov et al., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science* 306, 666 (2004) [Ref. 22]). El método de Novoselov et al. consiste, en efecto, en obtener algunos planos de grafeno sobre una superficie mediante un procedimiento original de cizallamiento de grafito, estando estabilizados estos planos sobre una superficie, lo que hace difícil su manipulación posterior, su integración en una matriz, por ejemplo.

15 En cambio, como puede constatar el experto en la materia al leer la presente descripción, una de las principales ventajas de la presente invención es la sencillez de implementación del procedimiento, así como su capacidad para suministrar, por el contrario, cantidades ilimitadas de planos de grafeno reducido. Estos planos de grafeno, además, tienen la particularidad de que se pueden obtener en forma cargada. Así, estas láminas de grafeno se repelen entre sí y no pueden agregarse. Por tanto, son estables en solución, de acuerdo con el procedimiento de la invención.

20 Cabe señalar igualmente que el grafeno, al igual que los nanotubos de carbono, posee propiedades extraordinarias (en términos de conductividad térmica y conductividad eléctrica, así como de propiedades mecánicas). Desde un punto de vista eléctrico, la electricidad circula muy rápidamente en el grafeno. Por tanto, además de la ganancia en términos de espacio, esto podría inducir también una ganancia en términos de reactividad de los transistores. Así, si se acoplan los transistores de grafeno a las interconexiones de nanotubos de carbono, el dominio de la informática obtendrá beneficios notables.

25 La disponibilidad del grafito de muy bajo coste como precursor del grafeno promete materiales compuestos de alto rendimiento que son mucho más baratos que los que utilizan nanotubos de carbono hoy en día.

30 Por otro lado, en un segundo aspecto, la reoxidación de los planos de grafeno obtenidos mediante el procedimiento de la invención lleva a nanotubos de carbono multipared de tipo *nanoscrolls* (enrollados en espiral). Desde el punto de vista de los nanotubos multipared de tipo *nanoscrolls*, existe actualmente un gran esfuerzo de síntesis (Arkema, Bayer, Thomas Swan Inc., Nanocyl, etc...). Las soluciones de grafeno descritas en la presente solicitud ofrecerían una alternativa de calidad (sin impurezas) y de bajo coste, permitiendo el auge de aplicaciones en grandes volúmenes con respecto a los nanotubos de carbono multipared.

35 En cuanto a la síntesis de los nanotubos multipared de tipo *nanoscrolls*, hay claramente un gran interés industrial en ser capaces de preparar nanotubos de bajo coste y sin impurezas, ya que el grafito de partida es muy puro. El rango de aplicaciones de la presente invención que se puede considerar sería el conjunto de las aplicaciones posibles con los nanotubos de carbono multipared.

40 Así, tal como el experto en la materia podrá apreciar al leer el presente documento, muchas aplicaciones de las soluciones de grafeno, y/o de las monoláminas de grafeno, obtenidas de acuerdo con el procedimiento de la invención, están relacionadas con las que se contemplan también para los nanotubos de carbono cuyo coste actualmente sigue siendo todavía muy elevado.

45 Por ejemplo, al igual que los nanotubos de carbono, las soluciones de grafeno y/o monoláminas de grafeno, obtenidas de acuerdo con el procedimiento de la invención, se pueden usar en materiales compuestos, pilas de hidrógeno, supercondensadores, sensores, catálisis, NEMS (*nanoelectrochemical systems* o sistemas nanoelectroquímicos) y compuestos/sistemas electrónicos de tamaño nanométrico.

50 Con respecto a los sensores y el tratamiento de señales en general, el grafeno puede presentar una ventaja considerable debido a sus propiedades electrónicas únicas, tal como lo demuestra el artículo de Schedin et al., "Détection of individual gas molecules adsorbed on graphene", publicado el 29 de julio de 2007 en la revista *Nature* [Ref. 44]. Así, el uso en sensores del grafeno que se puede obtener mediante el presente procedimiento amplía, por tanto, el rango de aplicación del presente procedimiento a campos tan variados como el del transporte, el nuclear o el de la salud, en los que los sensores se utilizan frecuentemente.

60 Los materiales nanoestructurales, tales como los nanotubos de carbono, tienen importantes aplicaciones en los materiales de refuerzo. Uno de los objetivos de los materiales compuestos es el desarrollo de materiales muy resistentes y muy ligeros, que puedan sustituir al acero (Dai, L.; Mau, A. W. H. "Controlled Synthesis Of Modification Of Carbon Nanotubes and C60: Carbon Nanostructures For Advanced Polymeric Composite Materials", *Adv. Mater.*, 13, págs. 899-913 (2001) [Ref. 38]). El punto débil de cualquier material compuesto es la propia matriz polimérica. La idea de base de los materiales compuestos es consolidar la matriz polimérica, manteniendo a la vez sus propiedades de material ultraligero. La impregnación de la matriz polimérica con un nanomaterial permite transferir la carga de la matriz al nanomaterial (Calvert, P. "A Recipe For Strength". *Nature*, 399, págs. 210-211 (1999) [Ref. 39]).

65

Las tecnologías existentes utilizan fibras de carbono macroscópicas en las que las cristalitas de grafito están orientadas en la dirección de las fibras, estando las fibras encastradas en la matriz polimérica (Lake, M. L.; Ting, J.-M. "Vapor Grown Carbon Fiber Composites", *Carbon Mater. Adv. Technol.* págs. 139-167 (1999) [Ref. 40]). Una de las limitaciones de esta técnica es que a medida que aumenta la resistencia del material compuesto, se reduce su ductilidad debido a una falta de flexibilidad. Gracias a la alta flexibilidad de los planos de grafito, el uso de los planos de grafito que se pueden obtener mediante el procedimiento de la invención en materiales nanocompuestos permite aumentar la resistencia de estos materiales compuestos sin reducir, o al menos sin perjudicar mucho, la flexibilidad de los mismos.

Los materiales compuestos a base de grafito han sido objeto de diversos estudios. Se trata de materiales compuestos obtenidos por dispersión de grafito oxidado y después vuelto a reducir en polímeros. (Stankovitch et al., "Graphene based composite materials", *Nature*, 442, 282-286 (2006) [Ref. 31]). Los autores han obtenido materiales compuestos con muy buenos rendimientos ya en cuanto a conductividad eléctrica y conductividad térmica. No obstante, los planos de grafito obtenidos/utilizados por Stankovich y col. están muy dañados por el proceso de oxidación. En cambio, el procedimiento de la invención, que consiste simplemente en añadir electrones sobre los planos de grafito, respeta y conserva la integridad estructural de los planos de grafito tal como estaban en el grafito.

Además, debido a que el grafito está disponible en gran cantidad y, pureza y a bajo coste, el procedimiento descrito en la presente solicitud permite considerar, a bajo coste, materiales compuestos mediante mezcla de estas soluciones de grafito con polímeros. Como se ha comentado previamente, estos materiales compuestos tienen un gran potencial como refuerzo mecánico debido a las extraordinarias propiedades mecánicas del plano de grafito (el módulo de Young de los nanotubos de carbono no es otro que el del grafito).

Igualmente, se pueden considerar específicamente los materiales compuestos de autodiagnóstico en los que el refuerzo (= el grafito) serviría también de sonda de temperatura, presión, fuerza, medio químico, etc. Estos materiales compuestos podrían ser así de gran utilidad en campos sensibles tales como el aeronáutico o el espacial.

Otras ventajas podrán ser más evidentes para el experto en la materia al leer los ejemplos siguientes, ilustrados por las figuras adjuntas, dadas a título ilustrativo.

Breve descripción de las figuras

- La Figura 1 ilustra de forma esquemática una realización de la invención. En el ejemplo ilustrado el grafito es reducido por un compuesto de potasio (por ejemplo una sal de naftaleno de potasio) en presencia de THF para llevar a un compuesto de intercalación del grafito. Este último se aísla, por ejemplo, mediante filtración, y se disuelve en un disolvente polar aprótico como la NMP para formar una solución de grafito reducido.
- La Figura 2 representa dos vías de aplicaciones posibles, entre otras, de las soluciones de grafito reducido de la presente solicitud: (i) el depósito de planos de grafito sobre un sustrato, y (ii) la incorporación de dichos planos de grafito en un polímero o una mezcla de polímeros para la preparación de materiales compuestos.
- La Figura 3 representa una imagen de microscopía de efecto túnel (baja resolución) del depósito obtenido por secado de la solución de $K(\text{THF})_y\text{C}_x$ en NMP. El sustrato es grafito HOPG (grafito pirolítico altamente orientado); la solución de NMP se ha diluido 2 veces con acetona. La altura de la plaquita grande con respecto al sustrato es de 0,35 nanómetros.
- La Figura 4 representa una imagen de microscopía de efecto túnel (STM) del depósito de grafito sobre un sustrato HOPG mediante depósito y secado de una gota (*drop-casting*) de una solución de grafito reducido en NMP obtenida a partir de partículas de grafito de un electrodo de grafito de acuerdo con el procedimiento de la invención.
- La Figura 5 representa una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de un depósito de grafito obtenido por inmersión de una solución de grafito reducido en NMP sobre un sustrato de Si/SiO₂ (*Si/SiO₂ wafer*).
- La Figura 6 representa una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de un depósito de grafito obtenido por inmersión de una solución de grafito reducido en NMP sobre mica de superficie modificada con níquel.

Ejemplos

A menos que se indique lo contrario, todos los experimentos se efectúan en atmósfera inerte, por ejemplo, en argón o nitrógeno. En particular, las manipulaciones se efectúan en una caja de guantes en atmósfera de argón seco (contenido de O₂ < 10 ppm, contenido de H₂O < 10 ppm)

Ejemplo 1: Preparación de una solución de una sal de potasio de grafito a partir de grafito expandido

Preparación de una sal de potasio de naftaleno (Naph⁻ K⁺)

Se colocaron 39 mg de potasio en pequeños trozos de superficie brillante (exfoliados con escalpelo justo antes de su uso) y 133 mg de naftaleno (~ 1 mmol), es decir, en una relación molar de aproximadamente 1:1, en aproximadamente 100 cm³ de THF destilado con agitación mecánica. La solución se calentó a reflujo hasta que

tomó un color verde, después verde oscuro y, por último, negro tras unos minutos a reflujo. A fin de garantizar la finalización de la reacción, la solución se mantuvo a reflujo durante 24 horas.

5 La solución de Naph^{K^+} se enfrió a temperatura ambiente, y se filtró para retirar las posibles trazas de potasio sólido de la solución.

Preparación de un compuesto ternario $\text{K}(\text{THF})_y\text{C}_x$

10 Se hicieron reaccionar 55,833 g de la solución de Naph^{K^+} obtenida anteriormente (que contenía 0,529 mmol de K) con 50,8 mg (4,233 mmol) de grafito expandido (en una relación molar 8/1). Se mantuvo la reacción a temperatura ambiente con agitación mecánica durante una noche, tras lo cual la mezcla se filtró al vacío para recuperar el material carbonado. Este se aclaró después con THF purificado y se secó por completo. El THF se purificó en columnas, en la caja de guantes (equivalente al disolvente destilado).

15 Preparación de una solución de grafito reducido en NMP

20 Se disolvieron 5,7 mg del compuesto ternario obtenido anteriormente en 2 g de NMP desoxigenada. La disolución del compuesto ternario en el disolvente se efectuó a temperatura ambiente con agitación mecánica. Tras varias horas, la solución ya se había coloreado (en este caso de un color rojo). Sin embargo, se dejó que continuara la reacción de disolución durante 24 horas antes de centrifugar la solución para separar la fracción insoluble (condiciones de centrifugación: 2800 g, 60 minutos). Tras la decantación se obtuvo una solución homogénea de grafito reducido, es decir, que no comprendía agregados visibles a simple vista.

25 En este ejemplo, la solución de grafito reducido en NMP era roja, después se volvía amarilla al contacto con el aire.

Ejemplo 2: Preparación de una solución de una sal de potasio de grafito a partir de HOPG (grafito pirolítico altamente orientado)

30 Se usan condiciones y protocolos similares a los del Ejemplo 1, con la diferencia que el grafito de partida es HOPG (grafito pirolítico altamente orientado).

Ejemplo 3: Preparación de una solución de una sal de potasio de grafito a partir de grafito micrométrico obtenido mediante desgaste mecánico

35 Se usan condiciones y protocolos similares a los del Ejemplo 1, con la diferencia que el grafito de partida es grafito de granulometría próxima al micrómetro, obtenido mediante desgaste mecánico (por ejemplo, mediante limado de un electrodo de grafito).

Ejemplo 4: Preparación de una solución de una sal de potasio de grafito a partir de grafito natural

40 Se usan condiciones y protocolos similares a los del Ejemplo 1, con la diferencia que el grafito de partida es grafito natural (de la empresa Nacional de Grafite de Brasil).

Ejemplo 5: Depósito de grafito sobre sustratos HOPG, mica, y Si/SiO_2

45 a) Preparación del compuesto ternario de intercalación de grafito

Se efectuaron diversos experimentos a partir de polvo de grafito de distintos orígenes. Para cada experimento, se usó el protocolo siguiente:

50 Se mezcló polvo de grafito con una solución de potasio de naftaleno en THF, usando una relación molar C/K = 8, de acuerdo con el protocolo experimental publicado por Pénicaud et al. , *J. Am. Chem. Soc.* 127, 8-9 (2005) [Ref. 32]. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación mecánica en atmósfera inerte. Al cabo de 24 horas, la mezcla se filtró al vacío sobre una membrana de PVDF (0,45 micrómetros) para recuperar el material carbonado.
55 Este se aclaró después con THF purificado y se secó por completo.

Los tipos de grafito usados fueron los siguientes:

- 60 - HOPG
- grafito natural
- grafito expandido
- partículas de grafito obtenidas mediante el limado (*filling down*) de un electrodo de grafito.

b) Preparación y análisis de la solución de grafeno reducido en NMP

El compuesto ternario obtenido en el apartado a) anterior se disolvió en NMP (aprox. 0,5 mg/ml) en atmósfera inerte, a temperatura ambiente y con agitación. Al cabo de 24 horas, la solución se centrifugó a 4000 r.p.m. durante 60 minutos para separar el material no soluble de la solución de sal de grafito. La fase superior coloreada representa la solución de grafeno reducido en NMP. Esta solución se vuelve incolora tras su exposición al aire.

Análisis elemental de diversas soluciones (es decir, a partir de diferentes fuentes de grafito): El contenido de potasio se determinó en un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) y de emisión de llama Perkin Elmer 3100, usando un método de calibración lineal. El margen de error asociado a este tipo de análisis se estimó en un 5 %. El análisis elemental de las soluciones reveló un contenido de potasio de 36 ppm (± 10 % de desviación típica). Si se considera la fórmula $K(\text{THF})_x\text{C}_{24}$ ($x = 1$ a 3), la concentración total de carbono grafénico disuelto puede alcanzar 0,26 mg C/ml, lo que corresponde a de 0,36 a 0,49 mg/ml del material disuelto según el valor de x .

Si las soluciones de grafeno se exponen al aire, estas se vuelven incoloras al cabo de aproximadamente 2 días.

El análisis de las soluciones por microscopía óptica no reveló ningún agregado, mientras que las soluciones oxidadas mostraron agregados con un tamaño de aproximadamente 20 micrómetros.

c) Preparación y análisis de los depósitos de la solución sobre sustratos

Se efectuaron depósitos de la solución obtenida en el apartado b) anterior sobre diferentes tipos de sustratos mediante inmersión (*dip-coating*) del sustrato en la solución durante aproximadamente 15 a 30 minutos en atmósfera de argón, y aclarado posterior con NMP, acetona, agua e isopropanol (siempre en atmósfera de argón). Los sustratos se retiraron seguidamente de la caja de guantes para secarlos completamente al vacío a 200 °C durante 48 horas.

Los sustratos usados fueron los siguientes:

- SiO_2
- HOPG (grafito pirolítico altamente orientado)
- Mica de tipo moscovita de superficie modificada con níquel
- Sustrato de Si/SiO_2 (*Si/SiO₂ wafer* en inglés) ("Surfs", Nanolane, Francia)

No se detecta ninguna señal de nitrógeno mediante análisis XPS de los depósitos efectuados sobre SiO_2 o HOPG, lo que implica que toda la NMP ha sido eliminada por el procedimiento de aclarado. No se ha podido detectar nada de potasio. Por analogía con C_{60} y los nanotubos, se supone que los iones potasio forman óxidos o hidróxidos una vez expuestos al aire ambiente, los cuales son eliminados también durante el procedimiento de aclarado.

Los depósitos de grafeno se caracterizan mediante microscopía de fuerza atómica ("*atomic force microscopy*, AFM"), microscopía de efecto túnel ("*ambient scanning tunneling microscopy*, STM"), interferometría ("*multiple beam interferometry*, MBI"), microscopía óptica, espectroscopía de fotoelectrones X ("*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS"), microscopía de transmisión electrónica de alta resolución ("*high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM") y espectroscopía Raman. Cada una de estas técnicas citadas previamente demuestra el depósito de planos de grafeno sobre los sustratos analizados.

Se han efectuado estudios preliminares de conductividad sobre electrodos interdigitados (*interdigitated*) sumergidos (*dip-coated*) en las soluciones preparadas anteriormente. Las curvas I-V a temperatura ambiente eran lineales, con una resistencia de 235 y 370 Ohmios para dos dispositivos diferentes. Esto demuestra la naturaleza conductora de los depósitos.

Interferometría: se depositó la muestra de grafeno mediante inmersión (*dip-coating*) sobre un trozo de mica de tipo moscovita recién cortado y con un grosor uniforme inferior a 4 mm; dicho trozo de mica de tipo moscovita se había recubierto previamente con una capa de plata de 45 nm de grosor (Sigma-Aldrich 99,9999 %) mediante evaporación térmica. Para favorecer la adsorción de los planos de grafeno cargados negativamente, la superficie de mica se sumergió previamente durante 30 minutos en una solución acuosa 100 mM de NiCl_2 y después se secó a fin de promover el intercambio iónico de los iones Ni^{2+} con los iones potasio presentes sobre las caras exfoliadas de las láminas de grafeno reducido, polarizando así positivamente la superficie de la mica. [Ref. 46] El depósito mica-grafeno se recubrió después con una segunda capa semireflejante de plata mediante evaporación térmica.

AFM. Los depósitos se efectuaron del mismo modo que anteriormente, omitiendo las etapas de depósito de las capas de plata, y se visualizaron en un microscopio AFM multimodo (Veeco) en modo contacto intermitente (*tapping mode* en inglés).

Microscopía de efecto túnel: Los depósitos se efectuaron sobre HOPG recién cortado, mediante depósito y secado de una gota (*drop-casting*). La superficie del sustrato HOPG se visualizó justo antes del depósito para asegurarse de

su calidad y limpieza. Se obtuvieron imágenes de alta y baja resolución en instrumentos Nanoscope III et II, respectivamente.

Microscopía óptica: Los depósitos se prepararon mediante inmersión sobre obleas especiales de Si/SiO₂ ("Surfs", Nanolane, Francia).

Ejemplo 6: Depósito de grafeno sobre un sustrato de MoS₂

Se obtuvo una solución de grafeno reducido en NMP de acuerdo con el protocolo experimental descrito en los apartados a) y b) del Ejemplo 5. A continuación se llevaron a cabo depósitos de grafeno mediante inmersión (*dip-coating*) o mediante depósito y secado de una gota (*drop-casting*) de la solución de grafeno reducido sobre un soporte de MoS₂.

Mediante la lectura de la presente solicitud y de los ejemplos ilustrativos anteriores, el experto en la materia constatará que el presente procedimiento es general y que se puede aplicar con todos los grafitos.

Lista de referencias

[1] Schaffer, M. S. P., Windle, A. H., "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/poly (vinyl alcohol) Composites", *Adv. Mater.*, 11, págs. 937-941 (1999)

[2] Ye, Y., Ahn, C. C., Witham, C., Fultz, B., Liu, J., Rinzler, A. G., Colbert, D., Smith, K. A., Smalley, R. E., "Hydrogen Absorption And Cohesive Energy Of Single-Walled Carbon Nanotubes", *App. Phys. Lett.*, 74, págs. 307-2309 (1999)

[3] Liu, C., Fan, Y. Y., Liu, M., Cong, H. T., Cheng, H. M., Dresselhaus, M. S., "Hydrogen Storage In Single-Walled Carbon Nanotubes At Room Temperature", *Science*, 286, págs. 1127-1129 (1999)

[4] Kong, J., Chapline, M. G., Dai, H., "Functionalized Carbon Nanotubes For Molecular Hydrogen Sensors", *Adv. Mater.* 13, 1384-1386 (2001)

[5] Aldissi, M.; Schmitz, B.; Lazaro, E.; Bhamidipati, M.; Dixon, B., "Conducting Polymers In Ultracapacitor Applications", 56.sup.th Annu. Tech. Conf.--Soc. Plast. Eng., (Vol. 2), págs. 1197-1201 (1998)

[6] An, K. H.; Kim, W. S.; Park, Y. S.; Moon, J.-M.; Bae, D. J.; Lim, S. C.; Lee, Y. S.; Lee, Y. H. "Electrochemical Properties Of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes", *Adv. Funct. Mater.* 11, págs. 387-392 (2001)

[7] Yu, R., Chen, L., Liu, Q., Lin, J., Tan, K. -L., Ng, S. C., Chan, H. S. O., Xu, G.-Q., Hor, T. S. A. "Platinum Deposition On Carbon Nanotubes Via Chemical Modification", *Chem. Mater.* 10, págs. 718-722 (1998)

[8] Planeix, J. M.; Coustel, N.; Coq, B.; Brotons, V.; Kumbhar, P. S.; Dutartre, R.; Geneste, P.; Bernier, P.; Ajayan, P. M., "Application Of Carbon Nanotubes As Supports_in Heterogeneous Catalysis", *J. Am. Chem. Soc.* 116, págs. 7935-7936 (1994)

[9] Tans, S. J., Verschueren, A. R. M., Dekker, C., "Room-Temperature Transistor Based On A Single Carbon Nanotube", *Nature* 393, págs. 49-52 (1998)

[10] Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C., "Logic Circuits With Carbon Nanotube Transistors". *Science* 294 págs. 1317-1320 (2001)

[11] Iijima, S. "Helical Microtubules of Graphitic Carbon." *Nature*, 354, 56-58 (1991)

[12] Ebbeson, T. W., Ajayan, P. M. "Large Scale Synthesis Of Carbon Nanotubes", *Nature* 358, págs. 220-222 (1992)

[13] Saito et al., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 236:419-426

[14] Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E., "Crystalline Ropes Of Metallic Carbon Nanotubes". *Science* 273, págs. 483-487 (1996)

[15] Muradov et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 1993, 18:211-215

[16] Ishihara et al., *Chem. Lett.*, 1995, 2:93-94

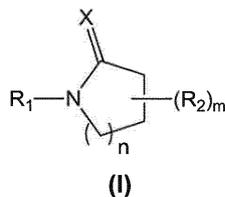
- [17] Oger, G., "French Firm Hopes To Get PR Bounce Out Of Nanotubes In Tennis Rackets", *Small Times*, Nov. 7, 2001, http://www.smalltimes.com/articles/article_display.cfm?ARTICLE_ID=267637&p=109
- 5 [18] Novoselov et al., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306, 666-669 (2004)
- [19] Novoselov et al., "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature*, 438, 197 - 200 (2005)
- 10 [20] "Synthesis of graphite intercalation compounds", A. Hérold en *Chemical physics of intercalation*, A.P. Legrand y S. Flandrois Eds, NATO ASI Series, serie B, Vol. 172, págs. 3-45 (1987)
- [21] C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain, J. Golé, *C.R. Acad. Sci. Paris* 260, 4503 (1965)
- 15 [22] Novoselov et al., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306, 666 (2004)
- [23] Chakraborty et al., "Functionalization of potassium graphite", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 4486-4488 (2007)
- 20 [24] Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; McWilliams, J. L.; Hamon, M. A.; Haddon, R. C., "Solution Properties of Graphite and Graphene", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7720-7721 (2006)
- [25] McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A., "Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite", *Chem. Mater.*, 2007; Artículo ASAP
- 25 [31] Stankovitch et al., "Graphene based composite materials", *Nature*, 442, 282-286 (2006)
- [35] Bernal, J. D. , *Proc. Roy. Soc., A*, 106, 749, (1924)
- 30 [36] Freise, E.J. "Structure of graphite", *Nature* (Londres) 193, 671-672, (1962)
- [37] Viculis et al., "A chemical route to carbon nanoscrolls", *Science*, 299, 1361 (2003)
- 35 [38] Dai, L.; Mau, A. W. H. "Controlled Synthesis Of Modification Of Carbon Nanotubes and C60: Carbon Nanostructures For Advanced Polymeric Composite Materials", *Adv. Mater.*, 13, págs. 899-913 (2001)
- [39] Calvert, P. "A Recipe For Strength". *Nature*, 399, págs. 210-211 (1999)
- 40 [40] Lake, M. L.; Ting, J.-M. "Vapor Grown Carbon Fiber Composites", *Carbon Mater. Adv. Technol.* págs. 139-167 (1999)
- [41] F. Béguin y R. Setton "New ternary lamellar compounds of graphite", *Carbon* 13, 293-295 (1975)
- 45 [44] Schedin et al., "Détection of individual gas molecules adsorbed on graphene", publicado el 29 de julio de 2007 en la revista *Nature*
- [45] Hongjie Dai et al., *Science*, 319: 1229-1232 (2008)
- 50 [46] III, C. R., et al.. *Biophys. J.* 64, 919-924 (1993)

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de solubilización del grafito caracterizado por que comprende las etapas siguientes efectuadas en atmósfera inerte:

- 5 a) Reducción del grafito con un metal alcalino para obtener un compuesto de intercalación del grafito; y
 b) Exposición de dicho compuesto de intercalación del grafito a un disolvente polar aprótico para obtener una solución de grafeno reducido, teniendo dicho disolvente polar aprótico una constante dieléctrica de 25 a 200.

10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente polar aprótico responde a la fórmula siguiente:



15 en la que n y m son de forma independiente 1 o 2;
 X representa O o S:

R₁ representa un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, o un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆; y

20 R₂ representa H, un halógeno, un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆, o un grupo -OR en el que R representa un grupo alquilo C₁ a C₆ o alquenilo C₂ a C₆, lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo C₃ a C₆ o cicloalquenilo C₅ a C₆.

25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto de intercalación del grafito se presenta en forma de un compuesto binario de fórmula KC₈.

30 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de intercalación del grafito se presenta en forma de un compuesto ternario de fórmula M(Solv)_yC_x en la que M es un ion metálico alcalino, Solv es una molécula de disolvente aprótico, x representa un número entero comprendido entre 6 y 200, e y representa un número entero comprendido entre 0 y 4.

35 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el disolvente aprótico es un disolvente aromático o nucleófilo.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el disolvente aromático es benceno o tolueno.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el disolvente nucleófilo es THF.

40 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa de reducción a) se efectúa en presencia de un disolvente nucleófilo.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el disolvente nucleófilo es un disolvente aprótico cuya estructura contiene al menos un átomo de oxígeno.

45 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el disolvente aprótico es THF.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, en el que el metal alcalino es el potasio, el disolvente es el THF y el compuesto de intercalación del grafito es un compuesto ternario de estructura K(THF)_yC_x en la que x representa un número entero comprendido entre 6 y 200, e y representa un número entero comprendido entre 0 y 4.

50 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de reducción a) se selecciona entre el grupo que comprende la reducción con un metal alcalino en fase de vapor seguida de una exposición a un disolvente aprótico cuya estructura contiene al menos un átomo de oxígeno, la reducción electroquímica y la reducción con una sal poliarilo alcalina en un disolvente aprótico.

55 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa de reducción a) comprende la adición al grafito, en atmósfera inerte, de una sal poliarilo alcalina de fórmula A⁺B⁻, en la que:

A⁺ representa un catión de un ion alcalino, y
 B⁻ representa un anión de un compuesto poliaromático.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el compuesto poliaromático se selecciona entre el grupo que comprende naftaleno, benzofenona, fluorenona, benzoquinona y antraquinona.
- 5 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el disolvente polar aprótico es N-metilpirrolidona.
16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la etapa de mezcla b) se efectúa a una temperatura de -22 a 202 °C.
- 10 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la etapa de mezcla b) se efectúa a una temperatura de 20 a 25 °C.
18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la etapa de mezcla b) se efectúa con agitación mecánica, magnética o mediante ultrasonidos, o sin agitación.
- 15 19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende adicionalmente una etapa de centrifugación.
- 20 20. Solución de grafeno reducido que se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
21. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, que comprende adicionalmente una etapa de evaporación del disolvente polar aprótico.

Figura 1

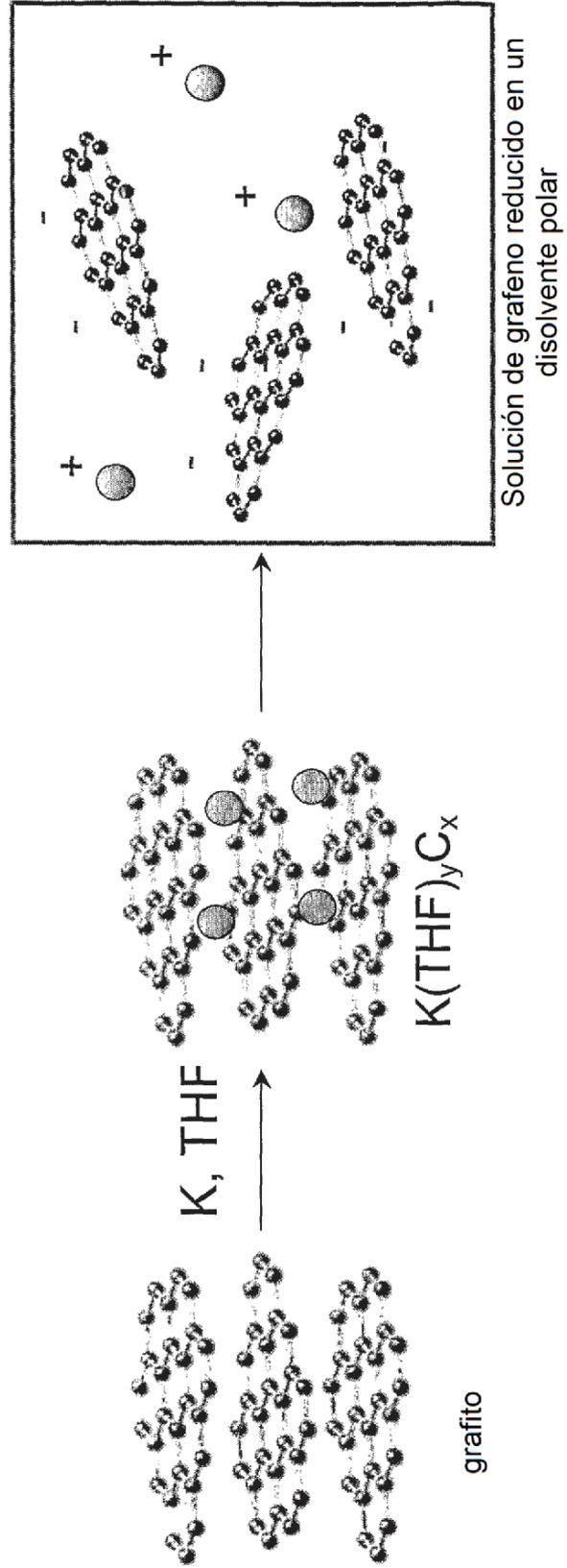
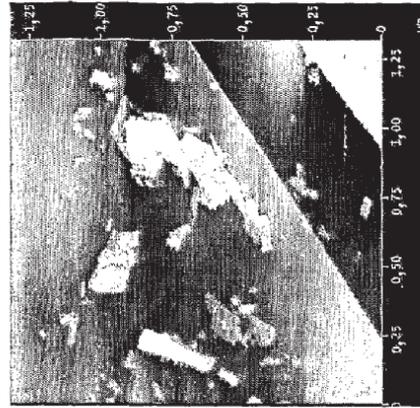


Figura 2

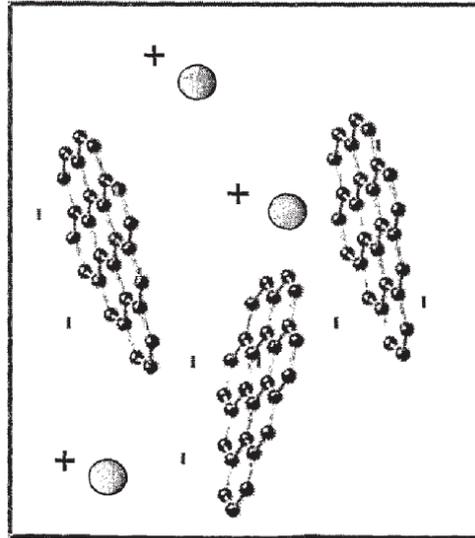


Depósito sobre superficies

Adsorción sobre una superficie

Mezclas con polímeros

Materiales compuestos



Soluciones de grafeno

Figura 3

STM (microscopía de efecto túnel)

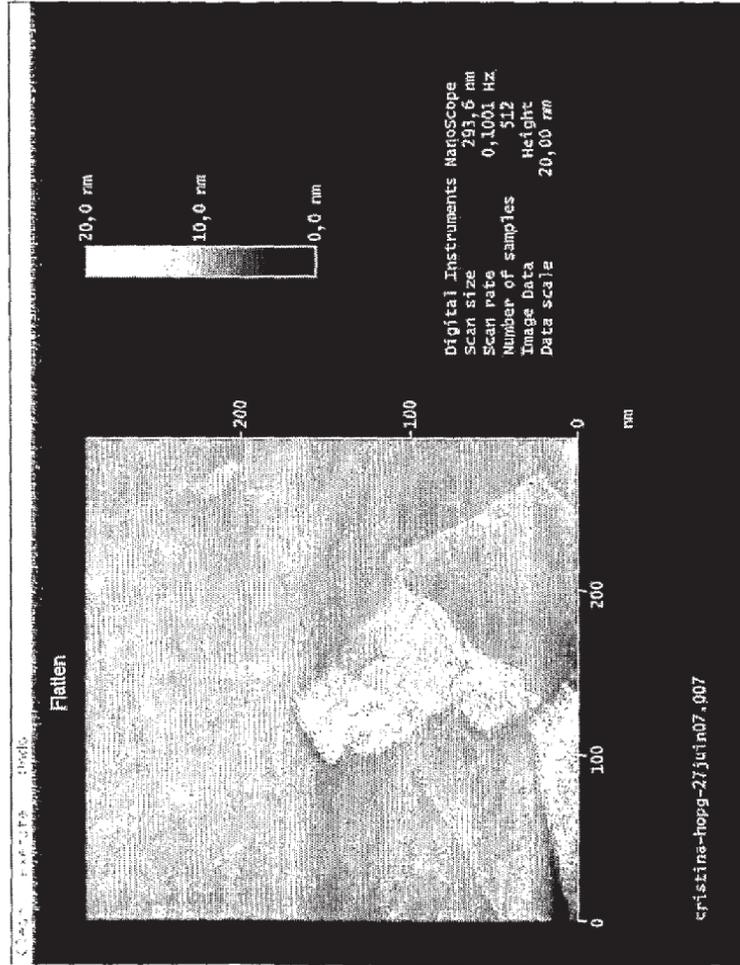


Figura 4

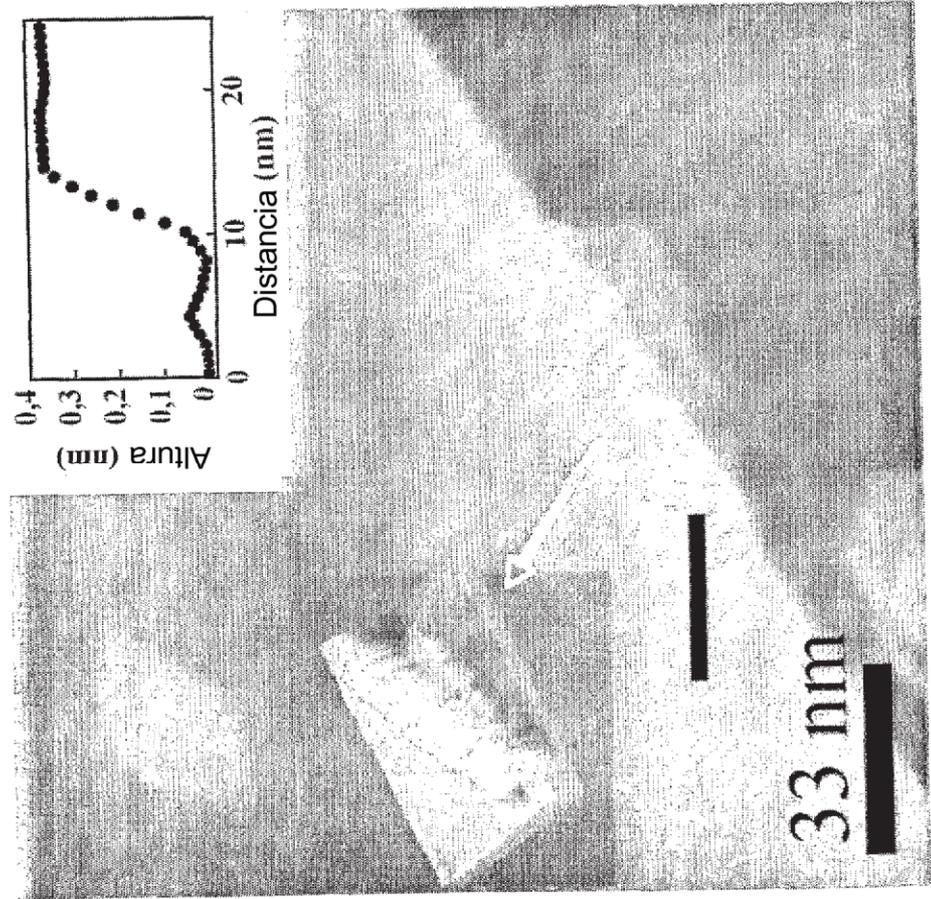


Figura 5

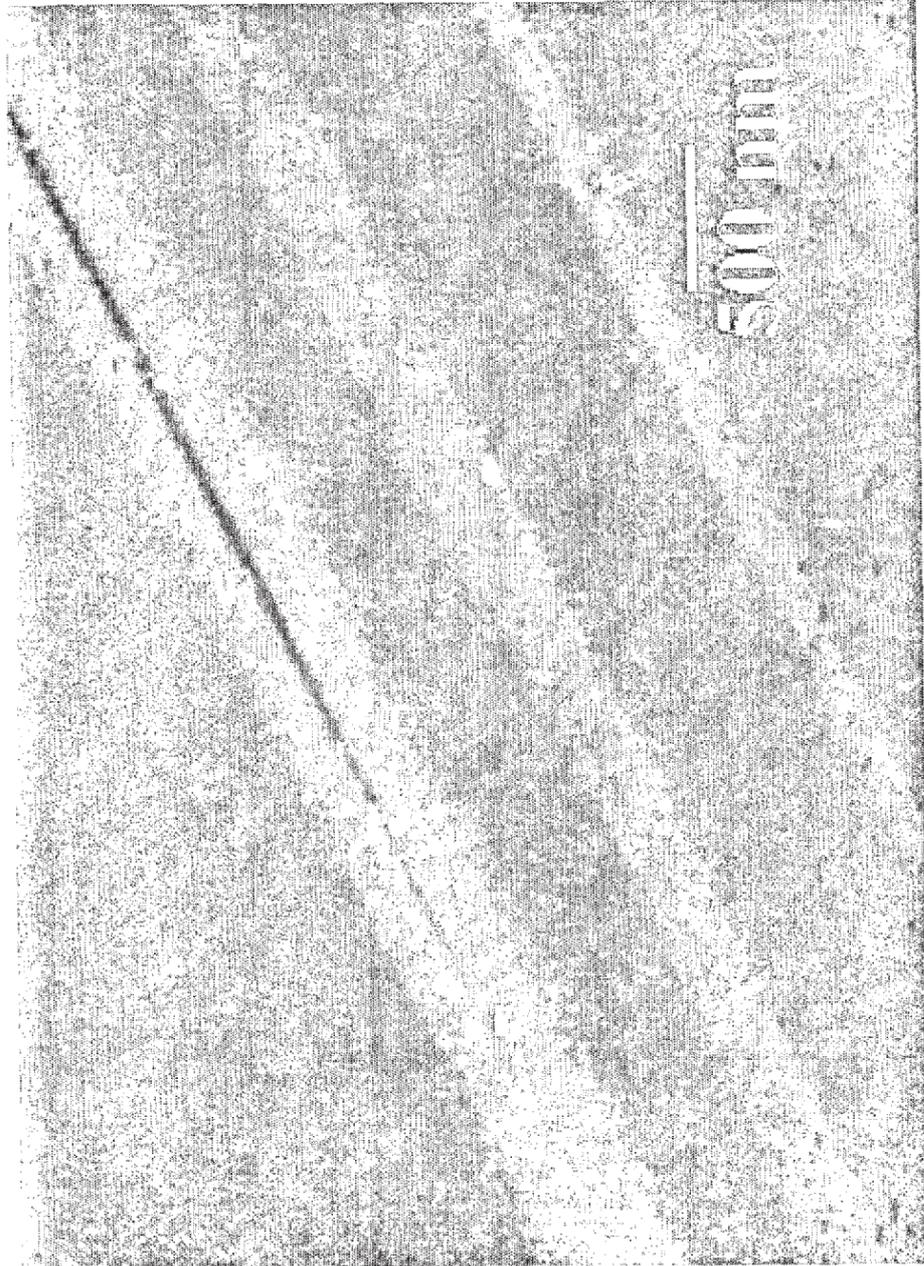


Figura 6

