

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 687**

51 Int. Cl.:

<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)
<b>C04B 35/64</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/573</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/575</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/577</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/626</b>	(2006.01)
<b>C04B 35/645</b>	(2006.01)
<b>H01B 1/18</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2013 PCT/US2013/060614**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14047283**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2013 E 13839518 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2897921**

54 Título: **Procedimiento para la producción de materiales compuestos cerámicos de grafeno/carburo de silicio**

30 Prioridad:  
**20.09.2012 US 201261703495 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.04.2018**

73 Titular/es:  
**THE PENN STATE RESEARCH FOUNDATION (50.0%)  
The Pennsylvania State University 304 Old Main University Park  
University Park, PA 16802-1504, US y  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

72 Inventor/es:  
**MIRANZO, PILAR;  
OCAL, CARMEN;  
OSENDI, MARIA, ISABEL;  
BELMONTE, MANUEL;  
RAMIREZ, CRISTINA;  
ROMAN-MANSO, BENITO;  
GUITIERREZ, HUMBERTO, R. y  
TERRONES, MAURICIO**

74 Agente/Representante:  
**AZNÁREZ URBIETA, Pablo**

ES 2 663 687 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 para la producción de materiales compuestos cerámicos de grafeno/carburo de silicio**

#### 5 *Referencia cruzada a solicitudes relacionadas*

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/703,495, presentada el 20 de septiembre de 2012.

#### *Financiación del gobierno*

Esta invención se ha realizado con investigación respaldada por el Gobierno de España bajo los proyectos MAT2009-09600 y MAT2012-32944 y por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), proyecto I-LINK119.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

#### Campo de la invención

Las realizaciones se refieren a la producción *in situ* de materiales compuestos cerámicos de carburo de silicio (SiC) que contienen grafeno.

#### Antecedentes de la técnica

El grafeno, una hoja de carbonos con hibridación  $sp^2$ , tiene propiedades electrónicas y fisicoquímicas excepcionales y se considera uno de los materiales más fuertes nunca producidos. Las hojas de grafeno se han propuesto para su uso como cargas ideales en la fabricación de materiales compuestos robustos de polímeros y cerámica. Normalmente el grafeno se sintetiza por exfoliación química de materiales de tipo grafito. Algunos procedimientos de exfoliación se basan en la intercalación de especies de óxido entre las capas de grafeno del grafito. Como resultado se obtienen monocapas de óxido de grafeno (GO).

La reducción subsiguiente del GO para obtener grafeno (rGO) puede realizarse química o térmicamente. La principal desventaja de este procedimiento son las malas propiedades mecánicas y conductoras del rGO en comparación con el grafeno prístino exfoliado mecánicamente. Se han explorado también vías alternativas para producir grafeno altamente cristalino, utilizado principalmente para la fabricación de dispositivos electrónicos. Éstas son la deposición de vapor

químico (CVD) de hidrocarburos sobre superficies metálicas o la descomposición térmica de SiC, que lleva al crecimiento epitaxial de grafeno (EG). Normalmente, el crecimiento epitaxial se produce en cristales de 6H-SiC (0001) después de un recocido bajo ultraalto vacío a  $\sim 1.200^{\circ}\text{C}$  o a temperaturas superiores ( $> 1.500^{\circ}\text{C}$ )  
5 bajo una presión quasi-atmosférica de argón.

Yannopoulos y col. (Adv. Func. Mater. 22 (2012) 113) recientemente han informado de la generación rápida de un EG de alta superficie y homogéneo en sustratos de SiC utilizando un láser de  $\text{CO}_2$  como fuente de calor. Este procedimiento no requiere alto vacío y opera a bajas temperaturas con altas  
10 velocidades de calentamiento y enfriamiento. También se han hecho crecer epitaxialmente capas de grafeno homogéneas sobre sustratos de SiC por deposición directa de carbono. Además, Zhu y col. (Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 023113) utilizan un polvo de SiC recocido a alta temperatura para producir un polvo de SiC cubierto de grafeno con el fin de investigar el rendimiento  
15 fotocatalítico del polvo producido en comparación con el SiC prístino.

Los materiales cerámicos de SiC tienen excelentes propiedades térmicas y mecánicas a altas temperaturas, adecuadas para una amplia gama de aplicaciones estructurales. La adición de grafeno como carga mejora aún más estas propiedades, incluyendo un excepcional rendimiento tribológico y eléctrico.  
20 En este contexto, los datos preliminares sobre nanomateriales compuestos de grafeno/cerámica demuestran excepcionales mejoras en las propiedades mecánicas y eléctricas de la alúmina y el nitruro de silicio mediante la introducción de nanoplaquetas de grafeno (GNP), alcanzando incluso mejores resultados que los obtenidos utilizando nanotubos de carbono.

25 La producción de nanomateriales compuestos de grafeno/cerámica a granel se lleva a cabo principalmente mezclando dispersiones de nano hojas de grafeno o GNP y polvos cerámicos en disolventes adecuados y densificando a continuación a altas temperaturas. El documento US2011/0177322 A1 proporciona materiales compuestos de cerámica/nanocintas de grafeno mezclando dispersiones de  
30 polvos cerámicos y nanotubos de carbono y sometiendo a continuación la mezcla a presión y temperatura para transformar los nanotubos en nanocintas de grafeno; o mezclando directamente dispersiones de polvos cerámicos y nanocintas de grafeno que se habían obtenido previamente transformando nanotubos de carbono en nanocintas.

Las patentes y los artículos previamente publicados sobre materiales de grafeno/cerámica se centraban en el crecimiento de grafeno sobre polvos/sustratos de SiC, aunque no se desarrollaban materiales compuestos a granel, o en la producción de materiales compuestos de grafeno/cerámica a granel mezclando polvos cerámicos y diferentes fuentes basadas en grafeno (nanotubos de carbono de tipo grafeno o transformados).

Un reto de la fabricación de materiales compuestos de grafeno/cerámica de SiC homogéneos utilizando el procedimiento de mezcla es la dispersión del grafeno en la matriz cerámica. Una dispersión infructuosa llevará a la formación de aglomerados de grafeno y defectos en el material compuesto. Esto provoca una disminución en muchas propiedades beneficiosas del material.

Otro problema importante es el coste de la producción de grandes lotes de grafeno monocapa o de pocas capas (FLG) necesarios para llenar la matriz cerámica con contenidos de hasta un 50% en peso. Por ejemplo, 100 ml de una disolución acuosa de óxido de grafeno con un 80% de contenido en carbono pueden costar hasta 740.00 \$ en el mercado actual.

Otro reto es la densificación de los conglomerados de polvo de grafeno/SiC. Los materiales cerámicos de SiC que contienen aditivos de sinterización requieren temperaturas de sinterización muy altas para su densificación (1.600-2.000°C). Esto puede llevar a la degradación del grafeno, causando un efecto perjudicial en las propiedades del material.

En resumen, la fabricación de materiales compuestos de grafeno/cerámica a granel puede presentar problemas relacionados con la aglomeración de grafeno, la densificación incompleta del material compuesto o la degradación del grafeno, especialmente en los materiales basados en SiC, para los que se requieren temperaturas de sinterización muy altas. Todos estos hechos afectan a las propiedades del material compuesto.

#### BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

Se proporcionan procedimientos para producir *in situ* materiales compuestos de grafeno/cerámica de SiC homogéneos en un solo paso, utilizando una composición de polvo cerámico como precursor del material compuesto y una sinterización activada/asistida por corriente eléctrica (ECAS) como técnica tanto de densificación como de crecimiento de grafeno. Un procedimiento típico comprende el procesamiento de una composición de polvo cerámico que contiene

SiC y aditivos de sinterización en polvo, así como simultáneamente el crecimiento de grafeno y la sinterización del material compuesto mediante la técnica ECAS bajo atmósfera de vacío a altas temperaturas y altas velocidades de calentamiento y enfriamiento. Normalmente, la técnica ECAS se lleva a cabo a 5 100°C/min. En algunas realizaciones, se lleva a cabo por encima de 150°C/min. Una atmósfera de vacío típica tiene una presión de 0,1 a 10 Pa; en algunas realizaciones está entre 0,1 y 1 Pa, entre 1-5 Pa o entre 8-10 Pa. Las altas temperaturas son normalmente temperaturas por encima de 1.300°C, aunque en algunas realizaciones están por encima de 1.350°C, por encima de 1.400°C, por encima de 1.450°C o por encima de 1.500°C. 10

Este procedimiento incluye un crecimiento de grafeno homogéneo *in situ* dentro de una matriz cerámica en un solo paso a partir de la descomposición térmica de SiC durante el proceso de sinterización. Esto evita la adición de grafeno a la composición de polvo cerámico, reduciendo la complejidad, los costes (dado que 15 el grafeno no es un precursor y su coste de producción se elimina de la ecuación) y la duración del proceso de fabricación. Esto puede evitar también los problemas asociados a la dispersión del grafeno dentro de la matriz.

Aunque no es necesario a no ser que se exponga en las reivindicaciones, los procedimientos de los aquí proporcionados pueden aumentar la fuerza interfacial 20 entre el grafeno y los granos de SiC y pueden reducir la cantidad de grafeno necesaria para crear una red interconectada. Esto mejora las propiedades térmicas y eléctricas de la composición. Además, las realizaciones se refieren al crecimiento *in situ* de grafeno con diferente número de capas, desde monocapas hasta GNP. Las realizaciones pueden referirse también a la sinterización de 25 nanomateriales compuestos basados en SiC utilizando una técnica ECAS, lo que lleva a materiales compuestos densos sin degradación del grafeno.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La FIG. 1(A) muestra una micrografía de un campo de barrido de emisión electrónica de una vista de superficie de fractura y la FIG. 1(B) muestra una 30 micrografía de transmisión electrónica correspondiente a materiales  $\alpha$ -SiC sinterizados por SPS a 1.800°C durante 5 min, en un vacío de 4 Pa y aplicando una presión uniaxial de 50 MPa. 1L, 2L, 3L y 5L indican el número de capas de grafeno.

Las FIG. 2(A) y 2(B) muestran, respectivamente, mapas micro-Raman G y 2D/G, y la FIG 2(C) espectros Raman en posiciones específicas dentro de los mapas de materiales de  $\alpha$ -SiC sinterizados por SPS a 1.800°C durante 5 min, en un vacío de 4 Pa y aplicando una presión uniaxial de 50 MPa.

- 5 La FIG. 3(A) muestra un mapa de corriente por microscopía de fuerzas de barrido conductivo a  $V_{tip} = 1,7$  V de material de  $\alpha$ -SiC sinterizado por SPS a 1.800°C durante 5 min, en un vacío de 4 Pa y aplicando una presión uniaxial de 50 MPa. La FIG. 3(B) y la FIG. 3(C) muestran las curvas I-V en la fase de SiC primaria, que presentan un claro comportamiento de rectificación de tipo n (o) en la FIG. 3(C) y  
 10 las regiones cubiertas de grafeno de alta conducción lineal ( $\Delta$ ) en la FIG. 3(B).

La FIG. 4(A) y 4(B) muestran, respectivamente, mapas micro-Raman G y 2D/G, y la FIG. 4(C) muestra espectros Raman en posiciones específicas dentro de los mapas de materiales de  $\beta$ -SiC sinterizados por SPS a 1.800°C durante 5 min, en un vacío de 4 Pa y aplicando una presión uniaxial de 50 MPa.

- 15 La FIG. 5 muestra micrografías de barrido electrónico de emisión por efecto de campo de una vista de la superficie de fractura correspondiente al material de  $\beta$ -SiC sinterizado por SPS a 1.800°C durante 5 min, en un vacío de 4 Pa y aplicando una presión uniaxial de 50 MPa.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 20 Las realizaciones se refieren a procedimientos para producir *in situ* materiales compuestos cerámicos de matriz de carburo de silicio que contienen grafeno. Esto se lleva a cabo haciendo crecer grafeno dentro de un material a granel durante un proceso de densificación de la cerámica utilizando una técnica de sinterización activada/asistida por corriente eléctrica. Este procedimiento proporciona un  
 25 enfoque de un solo paso para procesar materiales compuestos de SiC densos, robustos, con una alta conductividad eléctrica y bien dispersados, que contienen una red de grafeno percolada.

- En algunos casos, la conductividad eléctrica de los productos de la invención puede ser de hasta  $935 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , lo que está diez órdenes de magnitud por encima  
 30 de la conductividad eléctrica de la cerámica de SiC sin grafeno. Por ejemplo, la conductividad eléctrica puede estar entre 900 y  $935 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Los expertos en la técnica pueden crear, con ayuda de esta descripción, productos que tengan una conductividad eléctrica incluso mayor. Por supuesto, tampoco es necesario que las realizaciones de la invención tengan una conductividad eléctrica tan

considerable. Los productos de las realizaciones de la invención pueden tener una resistencia física entre 300-1.000 MPa, aunque no es necesaria tal resistencia física en una realización a no ser que así se establezca en las reivindicaciones.

- 5 El grafeno tiene propiedades electrónicas y fisicoquímicas excepcionales y se considera uno de los materiales más fuertes nunca producidos. El desarrollo de materiales compuestos de grafeno/cerámica a granel se lleva a cabo normalmente mezclando dispersiones de nanohojas de grafeno o GNP y polvos cerámicos en disolventes adecuados utilizando procedimientos mecánicos  
10 (sonicación, agitación mecánica, etc.) y densificando a continuación a altas temperaturas. Sin embargo, este procedimiento puede llevar a una dispersión insuficiente del grafeno dentro de la matriz cerámica y, por tanto, a la formación de aglomerados de grafeno y defectos en el material compuesto. Esto es perjudicial para las propiedades del material. También podría producirse una  
15 degradación de grafeno durante el proceso de sinterización a altas temperaturas.

Las realizaciones simplifican el proceso de producción de materiales compuestos de grafeno/cerámica y reducen los costes totales y el tiempo de producción, eliminando la necesidad de una producción de grafeno anterior a la sinterización. Las realizaciones pueden mejorar problemas asociados a la dispersión del  
20 grafeno dentro de la matriz. Pueden aumentar la fuerza interfacial entre el grafeno y los granos de SiC. Pueden reducir la cantidad de grafeno para crear una red interconectada dentro del material. Las realizaciones pueden excluir el manejo de nanoestructuras de carbono potencialmente peligrosas. Pueden eliminar el procedimiento convencional basado en un procesado coloidal de mezclas de  
25 grafeno/cerámica.

La matriz de SiC utilizada típicamente en la presente invención incluye polvos de SiC más aditivos de sinterización opcionales. En la presente memoria, los polvos de SiC comprenden SiC de fase alfa o de fase beta o combinaciones de los mismos. El tamaño medio de partícula de los precursores del polvo de SiC está  
30 normalmente entre 0,05  $\mu\text{m}$  y 10,0  $\mu\text{m}$ . Las realizaciones preferentes tendrían un tamaño medio de partícula en un intervalo entre 0,05-2  $\mu\text{m}$ , lo que llevaría a una resistencia y una densificación del producto mejoradas. Otras realizaciones pueden tener un tamaño medio de partícula entre 0,05-1  $\mu\text{m}$ . Aunque en el alcance de la presente invención puede utilizarse cualquier tamaño de partícula,  
35 los tamaños de partícula más grandes son más difíciles de sinterizar.

Con frecuencia se añaden aditivos de sinterización para fomentar la densificación del SiC, que comprenden mezclas de óxidos metálicos o mezclas de no-óxidos y óxidos metálicos. En la presente invención se emplea preferiblemente una mezcla de óxido de aluminio y óxido de ytrio. La relación entre el óxido de aluminio y el  
5 óxido de ytrio puede oscilar entre aproximadamente 1 a 9 partes y aproximadamente 2 a 12, respectivamente, en peso. Otros aditivos de sinterización pueden estar basados en nitrato de aluminio, nitrato de ytrio u otros óxidos de tierras raras. Por ejemplo, también puede utilizarse óxido de lutecio, óxido de iterbio, óxido de gadolinio u óxido de lantano.

10 El grafeno, según la presente invención, puede adoptar muchas formas. Por ejemplo, puede ser grafeno monocapa (FIG. 1(B), en 1L), grafeno de pocas capas (FIG. 1(B) en 2L, 3L, 5L) y grafeno multicapa (FIG. 1(A)), o combinaciones de los mismos.

Las realizaciones incluyen la sinterización de materiales compuestos basados en  
15 SiC utilizando una técnica ECAS, lo que lleva a materiales compuestos densos sin degradación de grafeno. ECAS incluye por ejemplo cualquiera de las técnicas siguientes: sinterización por resistencia (RS), sinterización por descarga eléctrica (EDS), sinterización por descarga de plasma (SPS), técnicas de sinterización activadas por campo (FAST), sinterización por corriente eléctrica pulsada (PECS),  
20 sinterización por descarga de impulsos (PDS), sinterización activada por plasma (PAS) y sinterización por corriente de impulsos (PCS).

Con respecto al proceso de sinterización mediante la técnica ECAS, en una realización se utilizan una o más de las condiciones siguientes: atmósfera de vacío entre 0,1 y 10 Pa, presión uniaxial entre 20 y 100 MPa y temperaturas  
25 máximas ( $T_{max}$ ) entre 1.600°C y 2.000°C. Una atmósfera de vacío típica tiene una presión de 0,1 a 10 Pa; en algunas realizaciones está entre 0,1 y 1 Pa, entre 1-5 Pa o entre 8-10 Pa. Las altas temperaturas son normalmente temperaturas por encima de 1.300°C, aunque en algunas realizaciones están por encima de 1.350°C, por encima de 1.400°C, por encima de 1.450°C o por encima de  
30 1.500°C.

La rampa ascendente de velocidad de calentamiento hasta  $T_{max}$  se diseña de la siguiente manera: a) 133°C·min<sup>-1</sup> hasta 1.400°C; b) desde 1.400°C hasta  $T_{max} - 75°C$  a 75°C·min<sup>-1</sup>; c) desde  $T_{max} - 75°C$  hasta  $T_{max} - 25°C$  a 50°C·min<sup>-1</sup>; d) desde  $T_{max} - 25°C$  hasta  $T_{max}$  a 25°C·min<sup>-1</sup>. El tiempo de mantenimiento a la  
35 temperatura máxima está entre 0 y 30 minutos.

Las observaciones de un ejemplo ilustrativo por espectroscopía Raman (FIG. 2(A)-2(C) y FIG. 4(A)-FIG. 4(A)-4(C)) y FESEM (microscopía electrónica de barrido de emisión de campo) (FIG. 1(A)) y HRTEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) (FIG. 1(B)) confirmaron el amplio crecimiento de grafeno dentro de la matriz de SiC. En esta realización, el proceso de densificación se llevó a cabo por SPS bajo una atmósfera de vacío. El SPS es un proceso de sinterización activado por corriente eléctrica que consiste en aplicar una presión y una corriente continua pulsada a una muestra en polvo dispuesta en un molde de grafito, permitiendo así velocidades de sinterización muy altas (100°Cmin<sup>-1</sup>) y tiempos de densificación cortos.

Aunque sin ceñirse a una teoría concreta, los inventores proponen que el crecimiento de grafeno epitaxial (EG) *in situ* dentro del SiC se debe al flujo de la corriente eléctrica, la temperatura de sinterización y la atmósfera de vacío. Una posible explicación para la formación de este EG es que durante la sinterización se producen muchas condiciones locales y bruscas asociadas a la vía de percolación de la corriente pulsada durante el proceso SPS. De hecho, para el SPS se ha modelado una rigidez dieléctrica elevada en la interfase de las partículas en contacto de hasta 40 veces el campo aplicado. Las regiones que interceptan la vía de percolación presentarán localmente altas temperaturas y, por consiguiente, formarán dominios de grafeno altamente cristalino por descomposición del revestimiento de SiOC/sílice que cubre las partículas de SiC. Es de suponer que la sublimación de SiO en condiciones de vacío y alta temperatura deja un residuo carbonoso y expone las capas de SiC subyacentes a la posterior descomposición térmica. Esta descomposición se ve favorecida por la baja presión (4 Pa), las altas temperaturas y claramente por el campo local aumentado en las interfases de las partículas.

Las mediciones por microscopía de fuerzas de barrido conductivo confirmó la presencia de vías conductivas dentro del material compuesto. Esto se debe a la formación de una red de grafeno percolado. Las curvas I-V (FIG. 3(B) y FIG. 3(C)) muestran un claro comportamiento de rectificación de tipo n asociado a la fase SiC ( $\Delta$ ) y las regiones cubiertas de grafeno con gran capacidad de conducción lineal (o).

### Ejemplos

Los ejemplos siguientes se proporcionan sólo a modo ilustrativo y no limitativo. Es posible cambiar o modificar diversos parámetros para obtener resultados

similares. Con la ventaja de esta descripción, muchas modificaciones se harán evidentes para el experto en la técnica.

**Ejemplo 1 - Material compuesto de grafeno/SiC obtenido a partir de polvos de  $\alpha$ -SiC sinterizados por SPS a 1.800°C**

5 Como material de partida se utilizan polvos de carburo de silicio  $\alpha$  (S-2022, CERAC, politipo 6H) con un tamaño medio de partícula de 0,78  $\mu\text{m}$ . Como aditivos de sinterización se emplean óxido de aluminio (SM8, Baikowski Chimie, Francia) y óxido de ytrio (grado C, H. C. Starck GmbH & Co., Alemania) con un tamaño medio de partícula de 0,3  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$ , respectivamente, y purezas  
10 iguales o superiores al 95%. Se muelen 3.680 mg de carburo de silicio, 80 mg de óxido de aluminio (2% en peso) y 200 mg de óxido de ytrio (5% en peso) por fricción durante 2 h en 150 ml de etanol que contiene 70 g de bolas de nitruro de silicio para evitar la contaminación. El etanol de la suspensión espesa dispersada se elimina utilizando un rotavapor a 90°C durante 2 h y la pasta cerámica se seca  
15 en un horno a 120°C durante 6 h. La pasta seca se tamiza a través de una malla de 63  $\mu\text{m}$ .

Se llena un molde de grafito de 20 mm con 3 g de la mezcla de polvo cerámico y éste se dispone en el equipo de sinterización por descarga de plasma (Dr Sinter®, SPS-510CE, Japón). El ensayo de sinterización se lleva a cabo a 1.800°C durante  
20 5 min, en un vacío de 4 Pa y aplicando una presión uniaxial de 50 MPa. La velocidad de calentamiento es de 133°C·min<sup>-1</sup> hasta 1.400°C, 100°C·min<sup>-1</sup> desde 1.400°C hasta 1.500°C, 90°C·min<sup>-1</sup> desde 1.500°C hasta 1.680°C, 45°C·min<sup>-1</sup> desde 1.680°C hasta 1.770°C, 30°C·min<sup>-1</sup> desde 1.770°C hasta 1.800°C. Se utiliza una corriente continua pulsada de aproximadamente 4,5 voltios y  
25 aproximadamente 2.500 amperios.

La presencia de grafeno en las muestras densas se verificó por espectroscopía micro-Raman (Alpha300 WITec GmbH, Alemania) utilizando una excitación con una longitud de onda de luz láser de 532 nm y adquisición hasta 3.000 cm<sup>-1</sup>.

La microestructura de las muestras se observó en un microscopio electrónico de barrido (FESEM, S-4700, Hitachi, Japón) en sus superficies de fractura. Se llevó a  
30 cabo un análisis por microscopía electrónica de transmisión, TEM, en un equipo JEOL EM-2010F (MA, EE.UU.) con una fuente de emisión de campo y potencial de aceleración a 200 kV.

Se llevaron a cabo medidas por microscopía de fuerzas de barrido (SFM) en condiciones de baja humedad (2% HR, obtenida mediante un flujo continuo de gas N<sub>2</sub>) utilizando un cabezal comercial y software de Nanotec. Para las mediciones por SFM tanto morfológicas como conductivas se utilizaron sondas de  
5 Si revestidas con diamante dopado con boro.

Las micrografías FESEM (FIG. 1(A)) y TEM (FIG. 1(B)) muestran la presencia de grafeno de pocas capas y grafeno multicapa con diferentes tamaños y espesores de apilamiento dentro de la matriz cerámica. Las líneas paralelas con contraste oscuro de la FIG. 1(B) se parecen a las secciones transversales del grafeno de  
10 pocas capas (1L, 2L, 3L y 5L). De hecho, la distancia medida entre estas líneas oscila entre 3,5-3,8 Å, lo que está de acuerdo con el valor obtenido experimentalmente para la distancia entre las capas de grafeno en el grafito. Este es un resultado novedoso y de hecho apoya nuestra reivindicación de producir un material compuesto de grafeno/cerámica en un paso sin utilizar grafeno como  
15 precursor.

Los espectros micro-Raman (Fig. 2) en la posición 3 muestran picos intensos centrados en 788 y 969 cm<sup>-1</sup> que corresponden a los politipos de α-SiC hexagonales (zonas más oscuras en mapa G). En las posiciones 1 y 2 se observan claramente nuevos picos en 1.360, 1.597 y 2.717 cm<sup>-1</sup>, que se atribuyen  
20 a las bandas D, G y 2D de especies carbonosas inducidas por irregularidad. La relación de intensidad entre las bandas D/G (0,5) y 2D/G (1,7) confirma la existencia de grafeno en los puntos brillantes de los mapas, que está bien distribuido dentro de la matriz de SiC.

Las mediciones por microscopía de fuerzas de barrido conductivo (FIG. 3(A))  
25 confirmaron la presencia de unavía conductiva dentro del material compuesto debido a la formación de una red de grafeno percolado. Las curvas I-V de la FIG 3(B) y la FIG. 3(C) muestran un claro comportamiento de rectificación de tipo n asociado a la fase SiC (Δ) y las regiones cubiertas de grafeno con gran capacidad de conducción lineal (o).

### 30 **Ejemplo 2 - Material compuesto de grafeno/SiC obtenido a partir de polvos de β-SiC sinterizados por SPS a 1.800°C**

Como material de partida se utilizan polvos de carburo de silicio β (BF-17A, HC-Starck, politipo 3C) con un tamaño medio de partícula de 1,21 μm. Como aditivos de sinterización se emplea óxido de aluminio (SM8, Baikowski Chimie, Francia) y

óxido de ytrio (grado C, H. C. Starck GmbH & Co., Alemania) con un tamaño medio de partícula de 0,3  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$ , respectivamente, y purezas iguales o superiores a un 95 %, respectivamente. Se muelen 3.680 mg de carburo de silicio, 80 mg de óxido de aluminio (2% en peso) y 200 mg de óxido de ytrio (5% en peso) por fricción durante 2 h en 150 ml de etanol que contiene 70 g de bolas de nitruro de silicio para evitar la contaminación. El etanol de la suspensión espesa dispersada se elimina utilizando un rotavapor a 90°C durante 2 h, y la pasta cerámica se seca en un horno a 120°C durante 6 h. La pasta seca se tamiza a través de una malla de 63  $\mu\text{m}$ .

10 Se llena un molde de grafito de 20 mm con 3 g de la mezcla de polvo cerámico y éste se coloca en el equipo de sinterización por descarga de plasma (Dr Sinter®, SPS-510CE, Japón). El ensayo de sinterización se lleva a cabo a 1.800°C durante 5 min, en un vacío de 4 Pa y aplicando una presión uniaxial de 50 MPa. La velocidad de calentamiento es de 133°C·min<sup>-1</sup> hasta 1.400°C, 100°C·min<sup>-1</sup> desde 1.400°C hasta 1.500°C, 90°C·min<sup>-1</sup> desde 1.500°C hasta 1.680°C, 45°C·min<sup>-1</sup> desde 1.680°C hasta 1.770°C, 30°C·min<sup>-1</sup> desde 1.770°C hasta 1.800°C. Se utiliza una corriente continua pulsada de aproximadamente 4,5 voltios y aproximadamente 2.500 amperios.

20 La presencia de grafeno en muestras densas se verificó mediante espectroscopía micro-Raman (Alpha300 WITec GmbH, Alemania) utilizando una excitación de una longitud de onda de luz láser de 532 nm y adquisición hasta 3.000 cm<sup>-1</sup>.

La microestructura de las muestras se observó en un microscopio electrónico de barrido (FESEM, S-4700, Hitachi, Japón) en las superficies de fractura.

25 Los espectros micro-Raman (FIG. 4(A)-FIG. 4(C)) muestran picos intensos centrados en 796 cm<sup>-1</sup>, que corresponden al politipo de  $\beta$ -SiC cúbico, y picos en 1.360, 1.597 y 2.717 cm<sup>-1</sup>, que se atribuyen a las bandas D, G y 2D de especies carbonosas inducidas por irregularidad. La relación de intensidad entre las bandas D/G (0,5) y 2D/G (1,6) confirma la existencia de grafeno en los puntos brillantes de los mapas, que está bien distribuido dentro de la matriz de SiC.

30 La micrografía por FESEM (FIG. 5) muestra la presencia de grafeno de pocas capas y grafeno multicapa con diferentes tamaños y espesores de apilamiento dentro de la matriz cerámica.

La tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) se mide utilizando un microindentador instrumentado (Zwick/Roell, Zhu 2,5). Se utilizan indentadores piramidales Vickers

a 49 N y se llevan a cabo al menos cinco indentaciones bien definidas por muestra. Se calcula un valor medio  $K_{IC}$  de  $4,5 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

**Ejemplo 3 - Material compuesto de grafeno/SiC obtenido a partir de nanopulvos de  $\beta$ -SiC sinterizados por SPS a 1.850°C**

5 Como material de partida se utilizan nanopulvos de carburo de silicio  $\beta$  (NanoArmor™, NanoArmor, politipo 3C) con un tamaño medio de partícula de 45-55 nm. Como aditivos de sinterización se emplea óxido de aluminio (SM8, Baikowski Chimie, Francia) y óxido de ytrio (grado C, H. C. Starck GmbH & Co., Alemania) con un tamaño medio de partícula de 0,3  $\mu\text{m}$  y 0,9  $\mu\text{m}$ ,  
10 respectivamente, y purezas iguales o superiores a un 95 %, respectivamente. Se muelen 3.680 mg de carburo de silicio, 80 mg de óxido de aluminio (2% en peso) y 200 mg de óxido de ytrio (5% en peso) por fricción durante 2 h en 150 ml de etanol que contiene 70 g de bolas de nitruro de silicio para evitar la contaminación. El etanol de la suspensión espesa dispersada se elimina  
15 utilizando un rotavapor a 90°C durante 2 h, y la pasta cerámica se seca en un horno a 120°C durante 6 h. La pasta seca se tamiza a través de una malla de 63  $\mu\text{m}$ .

Se llena un molde de grafito de 20 mm con 3 g de la mezcla de polvo cerámico y éste se dispone en el equipo de sinterización por descarga de plasma (Dr. Sinter, SPS-510CE, Japón). El ensayo de sinterización se lleva a cabo a 1.850°C durante  
20 5 min, en un vacío de 4 Pa y aplicando una presión uniaxial de 50 MPa. La velocidad de calentamiento es de  $133^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta 1.400°C,  $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde 1.400°C hasta 1.600°C,  $65^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde 1.600°C hasta 1.730°C,  $45^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde 1.730°C hasta 1.820°C,  $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde 1.820°C hasta 1.850°C. Se utiliza  
25 una corriente continua pulsada de aproximadamente 5,3 voltios y aproximadamente 2.200 amperios.

La conductividad eléctrica de CA se mide a temperatura ambiente por espectroscopía de impedancia (Potentiostat/galvanostat Autolab PGstat 302N) en el intervalo de frecuencias de 10 Hz - 1 MHz en muestras de 7 mm x 3 mm x 2,5  
30 mm. Se registra una conductividad eléctrica de CA de  $935 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir *in situ* materiales compuestos cerámicos de matriz de carburo de silicio que contienen grafeno, comprendiendo el procedimiento:
  - 5 a) mezclar una composición de polvo cerámico que comprende carburo de silicio, seleccionado del grupo consistente en carburo de silicio de fase alfa y carburo de silicio de fase beta, y al menos un aditivo de sinterización;
  - 10 b) densificar la composición de polvo cerámico por sinterización activada/asistida por corriente eléctrica (ECAS), dando como resultado un crecimiento de grafeno dentro de un material cerámico a partir de la composición de polvo cerámico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho polvo de carburo de silicio tiene un tamaño medio de partícula entre 0,05  $\mu\text{m}$  y 10,0  $\mu\text{m}$ .
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho al menos un aditivo de sinterización comprende al menos un miembro del grupo consistente en óxidos metálicos y mezclas de óxidos metálicos y óxidos no metálicos.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde dicho aditivo de sinterización se selecciona del grupo consistente en óxido de aluminio, dióxido de silicio, 20 nitrato de aluminio, nitrato de ytrio, óxido de ytrio, óxido de lutecio, óxido de iterbio, óxido de gadolinio y óxido de lantano.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho aditivo de sinterización comprende polvo de óxido de aluminio y polvo de óxido de ytrio, y donde el aditivo de sinterización constituye más de un 0% y hasta un 21% en peso de 25 dicha composición de polvo cerámico.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde dicha composición de polvo cerámico comprende un 2% en peso de óxido de aluminio y un 5% en peso de óxido de ytrio.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho grafeno comprende al 30 menos uno de grafeno monocapa, grafeno de 2 a 20 capas y grafeno multicapa, o combinaciones de los mismos.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha técnica de sinterización activada/asistida por corriente eléctrica (ECAS) se selecciona del grupo consistente en sinterización por resistencia (RS), sinterización por descarga eléctrica (EDS), sinterización por descarga de plasma (SPS), técnica de sinterización activada por campo (FAST), sinterización por corriente eléctrica pulsada (PECS), sinterización por descarga de impulsos (PDS), sinterización activada por plasma (PAS) y sinterización por corriente de impulsos (PCS).
9. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha densificación de la composición de polvo cerámico y dicho crecimiento de grafeno se realizan mediante la aplicación de una atmósfera de vacío entre 10 Pa y 0,1 Pa.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha densificación de la composición de polvo cerámico y dicho crecimiento de grafeno se realizan bajo una presión uniaxial entre 20 MPa y 100 MPa.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha densificación de la composición de polvo cerámico y dicho crecimiento de grafeno se llevan a cabo a temperaturas máximas entre 1.600°C y 2.000°C.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la densificación de la composición de polvo cerámico y el crecimiento de grafeno se llevan a cabo durante un tiempo de mantenimiento de entre 0 y 30 minutos a una temperatura máxima.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la densificación de la composición de polvo cerámico y el crecimiento de grafeno incluyen la aplicación de rampas de velocidad de calentamiento como función de una temperatura máxima,  $T_{max}$ , seleccionada del grupo consistente en a)  $133^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta  $1.400^{\circ}\text{C}$ ; b) desde  $1.400^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max} - 75^{\circ}\text{C}$  a  $75^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; c) desde  $T_{max} - 75^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max} - 25^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; y d) desde  $T_{max} - 25^{\circ}\text{C}$  hasta  $T_{max}$  a  $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .
14. Material compuesto conductor de tipo grafeno obtenido por el procedimiento de la reivindicación 1, que comprende copos de grafeno y granos de carburo de silicio, estando enlazados los copos de grafeno de forma epitaxial a caras terminadas de carbono y caras terminadas de silicio de los granos de carburo de silicio.

- 15.** Material compuesto conductor de tipo grafeno de la reivindicación 14, donde dicha red tiene una conductividad eléctrica que es mayor que cero y que puede llegar a alcanzar  $935 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .
- 16.** Material compuesto conductor de tipo grafeno de la reivindicación 14, donde  
5 dicha red tiene una tenacidad a la fractura superior a cero y que puede llegar a alcanzar  $4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .