

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 232**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/192** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2015 PCT/EP2015/071367**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16042099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2015 E 15763371 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3148933**

54 Título: **Método para producir grafeno con propiedades ajustables mediante un proceso de reducción térmica multietapa**

30 Prioridad:

**18.09.2014 EP 14382352**

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

**09.07.2018**

73 Titular/es:

**REPSOL, S.A. (100.0%)  
C/ Méndez Álvaro, 44  
28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**PÁEZ DUEÑAS, ANTONIO;  
GARCÍA SAN LUIS, JESÚS;  
ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, PATRICIA;  
GRANDA, MARCOS;  
BLANCO RODRÍGUEZ, CLARA;  
SANTAMARÍA RAMÍREZ, RICARDO;  
BLANCO, PATRICIA;  
FERNÁNDEZ, LAURA;  
MENÉNDEZ LÓPEZ, ROSA MARÍA y  
CALLE GÓMEZ, FERNANDO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 675 232 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

Método para producir grafeno con propiedades ajustables mediante un proceso de reducción térmica multietapa

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de los métodos industriales de preparación de grafenos y, en particular, a un nuevo proceso multietapa para preparar grafeno con características controladas mediante exfoliación/reducción térmica de óxido de grafito.

10

**Antecedentes de la invención**

El grafeno y los materiales basados en el grafeno han atraído un gran interés debido a sus fascinantes propiedades y aplicaciones potenciales (Park S, Ruoff, RS. *Nat Nanotechnol* 2009; 4: 217-24). La exfoliación de óxido de grafito para producir óxido de grafeno, seguida de un proceso de reducción, ofrece un método simple para obtener grafeno (Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, *et al.* *ACS Nano* 2010; 4: 4806-14; y Gao X, Jang J, Nagase S. *J Phys Chem C* 2010; 114: 832-42). Este método tiene la ventaja de ser fácilmente apto para el cambio de escala y también tiene la capacidad de producir materiales de grafeno con una cantidad ajustable de oxígeno, dependiendo de las características del grafito de partida (Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, *et al.* *Carbon* 2012; 50: 275-82) y de las condiciones experimentales tanto de la oxidación como de la reducción (Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, *et al.* *Carbon* 2007; 45: 1558-65). Sin embargo, otras propiedades importantes, tales como la superficie específica, no se pueden ajustar. Se han considerado varios procesos para la reducción del óxido de grafeno. Estos incluyen: i) reducción química con diferentes reactivos, siendo la hidrazina el más común (Menéndez, R. *et al.* *RSC Adv.*, 2012,2, 9643-9650); ii) reducción térmica que puede facilitarse con microondas o realizarse en diferentes atmósferas (argón, vacío, hidrógeno, hidrógeno/argón) (Kaniyoor, A, Baby TT, Arockiadoss T, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S., *J Phys Chem C* 2011; 115: 17660-9); iii) reducción electroquímica (Sundaram RS, Gomez-Navarro C, Balasubramanian K, Burghard M, Kern K., *Adv Mater* 2008; 20: 3050-3) y iv) una combinación de diferentes métodos, tales como reducción química/recocido térmico o reducción térmica/hidrogenación.

15

20

25

30

En el caso de la reducción térmica, se debería tener en cuenta que el proceso es una descomposición térmica del óxido de grafeno en la que se libera el oxígeno unido en forma de CO y CO<sub>2</sub>, que son productos de oxidación del carbono, y el carbono remanente se reduce. La exfoliación/reducción térmica del óxido de grafito es una alternativa interesante a la reducción química para la preparación de materiales de grafeno debido a: i) su simplicidad, dado que la exfoliación del óxido de grafito para producir óxido de grafeno y su reducción térmica a grafeno se producen ambas en una etapa; ii) su sostenibilidad, dado que evita el uso de productos químicos no ecológicos; y iii) su aptitud para el cambio de escala. Sin embargo, la eficacia con la que se pueden preparar láminas individuales de grafeno mediante la expansión térmica de óxido de grafito y la calidad de las láminas de grafeno dependen del grado de oxidación del grafito y de las condiciones del tratamiento térmico. Uno de los requisitos es desarrollar suficiente presión durante las etapas de tratamiento térmico (McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, *et al.*, *Chem Mater* 2007; 19: 4396-404).

35

40

Existen varios métodos descritos en la bibliografía para producir el tratamiento térmico de los óxidos de grafito. La mayoría de ellos se centran en el control del grado de reducción de los grafenos obtenidos, objetivo principal del tratamiento. Sin embargo, para determinadas aplicaciones, no solo es un requisito obtener un grado de reducción (propiedad esencial), sino también controlar otras propiedades para este grafeno específico reducido hasta la temperatura deseada. Este es el caso del área superficial, propiedad esencial en aplicaciones, tales como dispositivos de almacenamiento de energía (por ejemplo, baterías, condensadores), o las propiedades de solubilidad, que se deben mejorar para las aplicaciones catalíticas.

50

La mayoría de los tratamientos descritos en la bibliografía se centran en el calentamiento térmico de la muestra de grafeno en una sola etapa hasta la temperatura deseada. La mayoría de los ejemplos también sugieren (o incluso analizan) que, modificando la temperatura final del tratamiento de una sola etapa, se puede controlar el grado de reducción del grafeno obtenido. Sin embargo, estos documentos no contienen nada acerca de otras propiedades importantes (por ejemplo, área superficial BET o cuestiones de procesabilidad). Este es el caso del calentamiento rápido (en una placa calefactora) hasta una temperatura de 400 °C en una sola etapa, que se ha usado para obtener cantidades a granel de láminas individuales de grafeno funcionalizado a partir de escamas de óxido de grafito y que ha mostrado problemas de procesabilidad (Potts, J, *et al.* *Composites science and technology* 74 (2013) 166-172). Menéndez, R. *et al.*, en *Carbon* 52 (2013) 476-485 describen la exfoliación/reducción térmica de óxido de grafito a temperaturas de 127 °C, 300 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 1000 °C usando una velocidad de calentamiento lenta de 5 °C/min con el objetivo de minimizar la distorsión de las láminas. Los autores han observado también que las velocidades de calentamiento altas de 30 °C/min producían láminas más arrugadas y hubo una menor exfoliación. En términos generales, se informó de una menor superficie BET para esta metodología. Otro ejemplo es el calentamiento térmico instantáneo hasta 1050 °C en un tubo cerrado herméticamente (McAllister, M.J. *et al.*, *chem. Mater.* 2007, 19, 4396-4404), en el que se obtuvo grafeno con mayor área superficial BET. Sin embargo, no se hace ninguna mención sobre cuestiones de solubilidad.

55

60

65

En cualquier caso, el uso de una sola etapa no permite ajustar las propiedades de los grafenos obtenidos; una vez se fija la temperatura final, esto conduce a propiedades fijas (relación C/O, área superficial BET, cuestiones de procesabilidad), sin la posibilidad de controlarlas por separado.

- 5 En un intento de preparar grafenos con características controladas, Zhang *et al.* (Zhang Y *et al.* Carbon 54, 2013, 143-148) hicieron uso de un tratamiento térmico secuencial que consistió en una etapa inicial de exfoliación térmica a baja temperatura a 700 °C usando una rampa de calentamiento rápida (con una velocidad de calentamiento de 100 °C/min), seguida de un segundo tratamiento térmico en el que las láminas de óxido de grafeno reducido se recuecen a 1500 °C y presiones uniaxiales de 40 MPa durante 5 min al vacío. Los grafenos obtenidos muestran una
- 10 pequeña cantidad de oxígeno residual (no se detectó ningún pico D en el espectro Raman). Este grafeno es inadecuado para baterías y otros dispositivos, en los que es beneficiosa la presencia de una determinada cantidad de grupos funcionales oxigenados y, además, en los que también es un requisito una mayor área superficial de las muestras reducidas y una procesabilidad adecuada (propiedades de suspensión en determinados disolventes).
- 15 El documento US 2011/0157772 se refiere a un proceso para preparar grafeno modificado mediante la inclusión de espaciadores en su estructura. Este desvela un proceso en el que un material gráfico (fibras) se calienta en un horno precalentado a una temperatura de 600 °C durante 30 segundos y, posteriormente, a 1.100 °C durante 20 minutos.
- 20 Angela D. Lueking *et al.* en Carbon, 2005 (vol. 109), páginas 12710-12717 desvela un proceso que comprende calentar rápidamente óxido de grafito a 700 °C durante dos minutos y, después, calentar a 1.000 °C durante 36 h.

Zhang Chen *et al.* en Carbon, 2013 (vol. 62), páginas 11-24 analiza, entre otras cosas, los procesos para exfoliar óxido de grafito a una temperatura baja en alto contenido de vacío.

- 25 Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar materiales grafénicos alternativos y mejorados.

### Sumario de la invención

- 30 Los presentes inventores han descubierto, sorprendentemente, que ahora es posible preparar grafeno reducido térmicamente de forma controlada mediante un nuevo proceso sintético. El grafeno resultante presenta no solo una porción residual controlada de grupos funcionales oxigenados (consecuencia directa de la temperatura final seleccionada en el tratamiento), sino también un área superficial controlada, que también está relacionada con su volumen.

- 35 Además, los grafenos obtenidos mediante el proceso de la invención muestran una capacidad sorprendentemente alta de dispersarse en disolventes y tienen, por lo tanto, una excelente procesabilidad.

- 40 Entre otras propiedades, los grafenos obtenidos también muestran muy buena reconstrucción de la estructura de carbono con la temperatura, lo que les hace muy adecuados para aplicaciones diversas, como en baterías.

Por lo tanto, en un aspecto la invención se refiere a un nuevo proceso multietapa para la preparación de grafeno que comprende las siguientes etapas:

- 45 a) tratamiento térmico instantáneo en atmósfera inerte de un óxido de grafito a una temperatura hasta 700 °C suficiente para producir exfoliación;
- b) enfriamiento del material obtenido en la etapa previa por debajo de 90 °C; y
- 50 c) calentamiento del material resultante de la etapa previa en atmósfera inerte a una temperatura que es mayor que la temperatura de la Etapa a), en la que la velocidad de calentamiento es de entre 1 y 15 °C/min.

### Descripción de los dibujos

- 55 **Figura 1:** imágenes de diferentes muestras de grafeno obtenidas mediante el proceso térmico multietapa de la invención (MS) y un proceso de una sola etapa (SS). La Figura 1a compara el aspecto de MS-GO-C-300/1000 (Ejemplo 1) con el aspecto de la muestra SS-GO-C-1000 (Ejemplo 2). La Figura 1b compara el aspecto de MS-GO-P-460/700 (Ejemplo 3) con el aspecto de la muestra SS-GO-P-700 (Ejemplo 4) y el de pseudoMS-GO-P-460ramp/700 (Ejemplo 5). La Figura 1c compara el aspecto de MS-GO-P-300/700 (Ejemplo 6) con el aspecto de MS-GO-P-400/700 (Ejemplo 7). La Figura 1d compara el aspecto de MS-GO-S-300/1000 (Ejemplo 8) con el aspecto de la muestra SS-GO-S-1000 (Ejemplo 9).

- 60 **Figura 2:** imágenes de diferentes suspensiones en DMSO de muestras de grafeno obtenidas mediante el proceso térmico multietapa de la invención (MS) y un proceso de una sola etapa (SS). La Figura 2a ilustra las suspensiones en DMSO a  $t = 0$  de SS-GO-C-1000 (vial izquierdo) y MS-GO-C-300/1000 (vial derecho) y las mismas suspensiones después de 5 min ( $t = 5$ ). Véanse también los Ejemplos 1 y 2. La Figura 2b compara la suspensión en DMSO de MS-GO-P-460/700 (Ejemplo 3) con la suspensión en DMSO de la muestra SS-GO-P-700 (Ejemplo 4) y la de pseudoMS-GO-P-460ramp/700 (Ejemplo 5). La Figura 1c compara la suspensión de MS-GO-P-300/700 (Ejemplo 6) con la

suspensión en DMSO de MS-GO-P-400/700 (Ejemplo 7). La Figura 1d compara la suspensión en DMSO de MS-GO-S-300/1000 (Ejemplo 8) con la suspensión en DMSO de la muestra SS-GO-S-1000 (Ejemplo 9).

5 **Figura 3:** isoterma de adsorción de nitrógeno de MS-GO-C-300/1000 y SS-GO-C-1000. Véanse también los Ejemplos 1 y 2.

**Figura 4:** muestra una realización de un reactor de la presente invención, para llevar a cabo la Etapa a) de tratamiento térmico instantáneo de óxido de grafito.

## 10 Descripción de la invención

En la presente invención, los grafenos se marcan de acuerdo con la nomenclatura Y-GO-X-T, en la que Y es SS (una sola etapa) o MS (múltiples etapas), GO indica Óxido de Grafito. X indica el origen del grafito, en el que S indica "sintético", C indica "comercial", CC indica "coque de combustión" y P es "coque de petróleo". T indica la temperatura a la que se obtiene el grafito. En cuanto a los grafenos de una sola etapa (SS), solo se indica una temperatura y en cuanto a los procesos multietapa (MS) se indica una primera temperatura que corresponde a la primera temperatura de calentamiento, seguido de "1", y la segunda temperatura de calentamiento.

20 De acuerdo con una realización particular, el proceso para la preparación de grafito comprende además una etapa de enfriamiento a), entre las Etapas a) y b). En otra realización particular, el proceso para la preparación de grafito de la presente invención comprende:

- a) tratamiento térmico instantáneo de un óxido de grafito a una temperatura comprendida entre 90 °C y hasta 700 °C suficiente para producir exfoliación y en atmósfera inerte;
- 25 b) enfriamiento del material obtenido en la etapa previa a una temperatura por debajo de 40 °C; y
- c) calentamiento del material obtenido la etapa previa por encima de 700 °C y hasta 3000 °C en atmósfera inerte a una velocidad de calentamiento de entre 2 y 10 °C/min.

30 La Etapa b) de enfriamiento del óxido de grafito se lleva a cabo a una temperatura inferior a la temperatura alcanzada en la Etapa a) previa. La temperatura de enfriamiento puede variar, siendo siempre inferior a 90 °C. Habitualmente, el enfriamiento se puede realizar bajando hasta la temperatura ambiente. En la presente invención, temperatura ambiente se refiere a una temperatura habitualmente inferior a 40 °C, por ejemplo, entre 10 °C y 30 °C.

35 En la presente invención, se entiende que la expresión "tratamiento térmico instantáneo" es un tratamiento en el que la muestra se pone en contacto con un sistema precalentado a la temperatura indicada. Por ejemplo, si se trata en un horno, el tratamiento térmico instantáneo de acuerdo con la presente invención comprende calentar el volumen total del horno hasta la temperatura indicada y, a continuación, introducir la muestra de modo que quede expuesta repentinamente a tal temperatura.

40 De acuerdo con una realización particular, el tratamiento térmico instantáneo se lleva a cabo a una temperatura mayor de 90 °C, preferentemente mayor de 120 °C. Habitualmente, la exfoliación no tiene lugar de forma lineal con la temperatura, sino que existe habitualmente una temperatura crítica ("temperatura de explosión") a la que se liberan repentinamente los gases formados por la descomposición del óxido de grafito, dando como resultado la mayor parte de la exfoliación del material. Los diferentes óxidos de grafito tienen diferentes temperaturas de explosión que los expertos en la materia pueden determinar. A medida que la temperatura del tratamiento térmico instantáneo aumenta con respecto a la temperatura de explosión, se obtiene normalmente un grafito con mayores valores BET. Por lo tanto, el proceso de la invención puede conducir a voluntad a grafenos con altos valores BET y baja reducción, así como a grafenos con bajos valores BET y alta reducción, mientras que proporciona al mismo tiempo una estabilidad de las dispersiones de los mismos y una procesabilidad excelentes. En otra realización particular, el tratamiento térmico instantáneo se lleva a cabo a una temperatura mayor de 300 °C, más particularmente mayor de 450 °C. En una realización particular, el tratamiento térmico instantáneo se lleva a cabo a 460 °C. En otra realización particular adicional, la temperatura de la Etapa a) se fija entre 100 y 700 °C, particularmente, entre 300 y 600 °C. En otra realización particular, la temperatura de la Etapa a) se fija entre 100 y 250 °C.

55 De acuerdo con una realización particular, el tratamiento térmico instantáneo puede tener lugar en un reactor diseñado especialmente como el que se ilustra en la Figura 4. Este reactor es parte de un dispositivo para llevar a cabo el proceso de la invención que constituye un aspecto adicional de la invención. Como se explica posteriormente, este está especialmente adaptado para realizar la Etapa a) de la presente invención. En un aspecto adicional, la invención se refiere a un dispositivo que comprende un reactor especialmente diseñado para llevar a cabo el tratamiento térmico instantáneo del óxido de grafito. El reactor de acuerdo con una realización particular se representa en la Figura 4, en la que el reactor comprende una entrada (1), y una válvula de entrada (8), un volumen precalentado (2), que comprende un horno (3) y una válvula de descarga (4), medios de calentamiento (5), una entrada de gas (6) y una salida de gas (7).

65

Este reactor permite llevar a cabo la Etapa a) del proceso de la invención, la exfoliación de óxido de grafito en óxido de grafeno, de forma semicontinua.

De acuerdo con una realización, dicho reactor comprende una entrada (1) adecuada para la adición de óxido de grafito, estando separada dicha entrada (1) de un volumen precalentado (2), que comprende un horno (3) conectado a una válvula de descarga (4), mediante una válvula de entrada (8), y en el que dicho volumen calentado (2) está conectado a una entrada de gas (6) y a una salida de gas (7), y en contacto con medios de calentamiento (5), estando conectada dicha válvula de descarga (4) a medios de descarga (9) [no se muestran] en los que se recupera el material exfoliado y, opcionalmente, se deja enfriar. El reactor está en atmósfera inerte con el fin de evitar la quema no deseada.

El óxido de grafeno se introduce en la entrada (1) del reactor y, a través de la válvula de entrada (8), alcanza el volumen precalentado (2) en el que tiene lugar la exfoliación térmica instantánea. Los inventores han observado que, para conseguir una exfoliación adecuada, es importante introducir el óxido de grafito en un área precalentada, de modo que el óxido de grafito se someta repentinamente a una temperatura de hasta 700 °C. Además, la relación entre la masa (gramos) de óxido de grafeno introducido en el reactor y el volumen (cm<sup>3</sup>) del volumen precalentado (2) se puede controlar ventajosamente. El volumen precalentado (2) se precalienta mediante medios convencionales en el horno (3). La naturaleza de dichos medios de calentamiento no es crítica e implica habitualmente un sistema de calentamiento eléctrico. Después de la exfoliación, el óxido de grafeno se descarga a través de una válvula de descarga (4) listo para someterse a las Etapas b) y C). Los tiempos de residencia en el reactor son, habitualmente, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 minutos, dependiendo de la temperatura aplicada, en particular, de aproximadamente 5 min.

De acuerdo con una realización particular, la Etapa c) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 800 °C y 2800 °C, más particularmente entre 900 °C y 2500 °C, incluso más particularmente entre 1000 °C y 2000 °C. En una realización adicional, la temperatura de la Etapa c) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400 °C y 1200 °C, más particularmente entre 450 °C y 1050 °C, más particularmente entre 500 °C y 1000 °C e incluso más particularmente entre 600 °C y 1000 °C. Esta etapa se puede llevar a cabo en un horno de grafito con velocidades de calentamiento que pueden variar entre 1 y 15 °C/min, más particularmente entre 2 y 10 °C/min, por ejemplo, 3 °C/min, 4 °C/min, 5 °C/min, 6 °C/min o 7 °C/min.

El proceso de la invención se lleva a cabo en una atmósfera inerte que se puede conseguir por introducción de cualquier gas inerte como N<sub>2</sub>, Ne, Ar, etc. En una realización particular, la Etapa a) se lleva a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub>, que fluye entre 50 y 300 ml/min, y la Etapa c) se lleva a cabo en una atmósfera de Ar, que fluye entre 2 y 4 l/min.

De acuerdo con una realización particular, la relación entre el volumen precalentado y el óxido de grafito añadido está comprendida entre 20-100 cm<sup>3</sup>/g. Tales intervalos particulares proporcionan la masa de óxido de grafito dentro del volumen precalentado con espacio suficiente para garantizar la exfoliación óptima del óxido de grafito, minimizando el riesgo de un apilamiento excesivo del óxido de grafeno resultante.

En principio, se puede usar cualquier óxido de grafito como material de partida en el proceso de la invención. De acuerdo con una realización preferida, el óxido de grafito se prepara a partir de grafito por oxidación. La oxidación se puede llevar a cabo mediante cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica como el método de Hummers (Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society 1958; 80: 1339-40) o un método de Hummers modificado. También se puede preparar mediante otras metodologías, tales como el método Brodie (Brodie BC. Sur le poids atomique du graphite. Annales de chimie et de physique 1860; 59: 466-72), el método Staudenmaier (L. Staudenmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1898, 31, 1481) u oxidación suave de grafito con diferentes reactivos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc.) (Solicitud de Patente de Estados Unidos 20090028777). En una realización preferida, el óxido de grafito se prepara mediante el método de Hummers o cualquier método de Hummers modificado, como se ilustra en los Ejemplos.

A su vez, el grafito puede ser grafito natural o sintético. En una realización particular, el grafito usado como material de partida es grafito comercial, grafito petroquímico o grafito semisintético. El grafito sintético se puede obtener, por ejemplo, por grafitización de precursores carbonáceos grafitizables carboquímicos, petroquímicos o sintéticos, tales como coque, brea o compuestos aromáticos polimerizados. De acuerdo con una realización preferida, el grafito se obtiene por grafitización a partir de coque.

Se ha caracterizado el grafeno de la invención mediante diferentes métodos, como sigue a continuación:

#### 60 Análisis elemental:

Los contenidos de carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno de las muestras se determinaron con un microanalizador LECO-CHNS-932. El contenido de oxígeno se obtuvo directamente usando un horno LECO-VTF-900 acoplado al microanalizador. El próximo análisis se llevó a cabo siguiendo el Método de Ensayo de la Norma ASTM D3174-04. Todos los análisis se realizaron usando 1 mg de muestra molida y tamizada hasta < 0,2 mm. Los resultados se indicaron como la media de los valores de cuatro determinaciones. En todos los casos, se encontró que la

desviación típica era el  $< 0,5\%$  del valor absoluto. Los resultados varían dentro de determinados intervalos, dependiendo de hechos, tales como el tipo de óxido de grafito usado, el tipo de grafito, las condiciones de reacción para la preparación del óxido de grafito y las temperaturas de tratamiento térmico.

5 Superficie BET: las características texturales de las diferentes muestras se analizaron usando adsorción de  $N_2$  a 77 K. Estos análisis se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las mediciones se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D-6556 con una modificación: antes de los experimentos, las muestras se desgasificaron a 350 °C durante 10 h al vacío (presión inferior a  $10^{-3}$  Pa), usando aproximadamente 100 mg de muestra en cada experimento. El área superficial aparente se determinó a partir de la isoterma de absorción de  $N_2$  usando la ecuación de BET. Se ha determinado que el área superficial aumentada del grafito obtenido mediante el proceso de la invención es al menos  $100\text{ m}^2/\text{g}$ , preferentemente  $200\text{ m}^2/\text{g}$ , más preferentemente  $300\text{ m}^2/\text{g}$ , incluso más preferentemente  $400\text{ m}^2/\text{g}$  y lo más preferentemente  $500\text{ m}^2/\text{g}$ .

15 Estabilidad de dispersión de los grafenos en disolvente: la estabilidad de las dispersiones de diferentes grafenos se evaluó dispersando 10 mg del grafito en 10 ml de DMSO a temperatura ambiente y 1 atm. Después de introducirse en ultrasonidos durante 15 min, la suspensión se mantuvo a temperatura ambiente y se evaluó cualitativamente la presencia de precipitado. Se consideró que el grafito correspondiente formaba dispersiones estables si después de 5 minutos no se observaba ninguna precipitación apreciable.

20 Volumen de muestra obtenido: con el fin de comparar el volumen ocupado por una determinada cantidad de grafito, en la Figura 1 se muestran imágenes digitales del volumen ocupado por 22,5 gramos de los grafenos obtenidos.

25 El grafito de la invención presenta, entre otras características, un área superficial controlada, principalmente como factor de la temperatura de la etapa inicial de pirólisis instantánea, mientras que la etapa posterior en rampa hasta la temperatura final requerida para obtener la reducción deseada aumenta el área superficial, pero no de forma considerable. Como consecuencia del control del área superficial, también se establecen parámetros como el volumen que ocupa la muestra o la posibilidad de dispersar la muestra en determinados disolventes. Estos parámetros (y su control) son cruciales para diversas aplicaciones, tales como baterías.

30 Además, los grafenos obtenibles mediante el proceso de la invención pueden formar dispersiones muy estables en disolventes y, por lo tanto, proporcionar una procesabilidad mejorada en comparación con otros grafenos descritos en la bibliografía. Esta es una característica muy importante para la preparación de pastas de grafito y para formar mezclas homogéneas con otros componentes, tales como polímeros, con el fin de proporcionar materiales con propiedades mejoradas, un área tecnológica de importancia clave en la actualidad.

35 Por ejemplo, tal procesabilidad puede proporcionar mezclas mejoradas con espinelas y otras cargas con el fin de preparar materiales mejorados y más homogéneos destinados a almacenar energía (por ejemplo, baterías, supercondensadores). Los siguientes ejemplos no son limitantes y son meramente representativos de diversos aspectos de la invención.

40

### Ejemplos

45 La presente invención se entenderá mejor a partir de los siguientes ejemplos y, más específicamente, comparando la caracterización de las muestras producidas mediante las realizaciones preferidas (pero no limitantes) del procedimiento multietapa desarrollado en el presente documento (Ejemplos 1, 3, 6, 7 y 8) y las que resultan de la caracterización del mismo conjunto de muestras por tratamiento térmico hasta la misma temperatura final, pero por medio de procedimientos convencionales descritos en el estado de la técnica y reproducidos en el presente documento (Ejemplos 2, 4, 5 y 9).

50 **Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención): preparación de grafito a partir de grafito comercial con un primer tratamiento térmico instantáneo a 300 °C y un segundo tratamiento térmico a 1000 °C (MS-GO-C-300/1000)**

55 Se preparó MS-GO-300/1000 usando como material de partida un óxido de grafito (GO-C) preparado a partir de un grafito comercial usando el método de Hummers modificado que se describe a continuación.

#### Preparación de óxido de grafito

60 Este método hace uso de los reactivos de Hummers con cantidades adicionales de  $NaNO_3$  y  $KMnO_4$ . Se añadió  $H_2SO_4$  concentrado (360 ml) a una mezcla de grafito (7,5 g) y  $NaNO_3$  (7,5 g) y la mezcla se enfrió a 0 °C mediante un baño de hielo. Se añadió lentamente  $KMnO_4$  (45 g) en pequeñas dosis para mantener la temperatura de reacción por debajo de 20 °C. La solución se calentó hasta 35 °C y se agitó durante 3 h, momento en el que se añadió lentamente  $H_2O_2$  al 3 % (1,5 l), dando lugar a un efecto exotérmico pronunciado hasta 98 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 30 min y, finalmente, la mezcla se centrifugó (3700 rpm durante 30 min), retirándose el sobrenadante por decantación. A continuación, el material sólido remanente se lavó con 600 ml de agua y se centrifugó de nuevo, repitiéndose este proceso hasta que el pH fue neutro.

65

Preparación de MS-GO-C-300/1000

En una primera etapa de tratamiento térmico instantáneo, se introdujeron 0,3 g de GO-C en un horno que tenía un volumen de 25 cm<sup>3</sup> calentado previamente a 300 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> (100 ml min<sup>-1</sup>). A continuación, se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente. En una segunda etapa de tratamiento térmico, la muestra obtenida previamente se introdujo en un horno y se calentó hasta 1000 °C en atmósfera de Ar (3 l min<sup>-1</sup>) con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta 700 °C, manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h. La muestra obtenida de ese modo se marcó como MS-GO-C-300/1000.

Caracterización de MS-GO-C-300/1000

La muestra obtenida presenta un aspecto esponjoso (Figura 1a, derecha). La suspensión de MS-GO-C-300/1000 en DMSO es homogénea y estable después de 5 min (Figura 2, muestra de la derecha en ambas imágenes). El área superficial SBET calculada para esta muestra fue ≈430 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (Tabla 1). La relación C/O, calculada por análisis elemental, es 130 (Tabla 1), dentro del intervalo de las muestras tratadas térmicamente a 1000 °C, pero con una SBET muy elevada y excelente estabilidad en dispersión.

**Ejemplo 2 (comparativo): preparación de grafeno a partir de grafito comercial mediante un tratamiento térmico de una sola etapa a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min (SS-GO-C-1000)**Preparación de SS-GO-C-1000

Se preparó SS-GO-C-1000 usando como material de partida el óxido de grafito (GO-C) preparado en el Ejemplo 1. El GO se trató térmicamente en un horno y se calentó hasta 1000 °C en atmósfera de Ar (3 l min<sup>-1</sup>) con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h. La muestra se marcó como SS-GO-C-1000.

Caracterización de SS-GO-C-1000

El SS-GO-C-1000 presenta un aspecto completamente diferente al de MS-GO-C-300/1000 (Figura 1a, muestra de la izquierda). La imagen ilustra el volumen ocupado por 22,5 mg de cada muestra, volumen que es mucho menor en el caso de la muestra obtenida en una sola etapa que en múltiples etapas de MS-GO-C-300/1000.

La suspensión de la muestra en DMSO no es tan homogénea como MS-GO-C-300/1000 y precipita incluso después de 5 min (Figura 2, muestra de la izquierda en ambas imágenes). El área superficial SBET calculada para SS-GO-C-1000 es ≈100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (Tabla 1), mucho menor que la obtenida para MS-GO-C-300/1000.

La relación C/O, calculada por análisis elemental (Tabla 1) es 69, en el intervalo esperado para muestras tratadas térmicamente a 1000 °C. Este valor es un poco mayor que para la muestra obtenida mediante múltiples etapas.

Los resultados anteriores demuestran la validez de la hipótesis de que un procedimiento multietapa hasta la misma temperatura final conduce a un grafeno reducido con características modificadas. Particularmente, se obtiene una suspensión más estable y la muestra presenta un aumento de área superficial SBET. La reducción de la muestra, aunque un poco mayor en el caso del procedimiento multietapa, está en el intervalo esperado.

**Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención): preparación de grafeno a partir de grafito petroquímico con un primer tratamiento térmico instantáneo a 460 °C y un segundo tratamiento térmico a 700 °C (MS-GO-P-460/700)**Preparación de MS-GO-P-460/700

Se preparó MS-GO-P-460/700 usando como material de partida un óxido de grafito (GO-P) preparado por oxidación, usando el método de Hummers descrito en el Ejemplo 1, de un grafito, que se obtuvo por grafitización a 2800 °C de un coque de petróleo. En una primera etapa de tratamiento térmico instantáneo, se introdujeron 0,3 g de GO-P en un horno que tenía un volumen de 25 cm<sup>3</sup> calentado previamente a 460 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> (100 ml min<sup>-1</sup>). A continuación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente. En una segunda etapa de tratamiento térmico, la muestra obtenida previamente se introdujo en un horno y se calentó hasta 700 °C en atmósfera de Ar (3 l min<sup>-1</sup>) con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>, manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h. La muestra obtenida de ese modo se marcó como MS-GO-P-460/700.

Caracterización de MS-GO-P-460/700

La muestra obtenida presenta un aspecto esponjoso (Figura 1b, derecha). La suspensión de MS-GO-P-460/700 en DMSO es homogénea y estable después de 5 min (Figura 2b, derecha). El área superficial SBET calculada para esta muestra fue ≈530 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (Tabla 1). La relación C/O es 16,3 (Tabla 1), en el intervalo de las muestras tratadas térmicamente a 700 °C, pero con una SBET muy alta y excelente estabilidad en dispersión.

**Ejemplo 4 (comparativo): preparación de grafeno a partir de grafito petroquímico mediante un tratamiento térmico de una sola etapa a 700 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min (SS-GO-P-700)**Preparación de SS-GO-P-700

Se preparó SS-GO-P-700 usando como material de partida el óxido de grafito (GO-P) preparado en el Ejemplo 3. El GO-P se trató térmicamente en un horno y se calentó hasta 700 °C en atmósfera de Ar (3 l min<sup>-1</sup>) con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>, manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h. La muestra se marcó como SS-GO-P-700.

Caracterización de SS-GO-P-700

El SS-GO-P-700 (Figura 1b, centro) presenta un aspecto completamente diferente al de MS-GO-C-460/700. La imagen ilustra el volumen ocupado por 22,5 mg de cada muestra, volumen que es visualmente mucho menor en el caso de la muestra obtenida en una sola etapa (SS-GO-P-700) que en múltiples etapas MS-GO-C-460/700. La suspensión de la muestra en DMSO no es tan homogénea como MS-GO-P-460/700 y precipita incluso después de 5 min (Figura 2b, centro). El área superficial SBET calculada para SS-GO-P-700 es  $\approx 210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , mucho menor que la obtenida para MS-GO-P-460/700 ( $530 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). La relación C/O es 15 (Tabla 1), en el intervalo de las muestras tratadas térmicamente a 700 °C como MS-GO-C-460/700.

A partir de los resultados mostrados en los Ejemplos 3 y 4, se puede observar que el proceso de la invención conduce a un grafeno reducido que forma suspensiones más estables y que tiene mayor área superficial SBET.

Los inventores también demuestran que la temperatura inicial del tratamiento térmico inicial se puede modificar hasta cierto punto para controlar el área superficial SBET obtenida.

**Ejemplo 5: (comparativo): preparación de grafeno a partir de grafito petroquímico mediante un primer tratamiento térmico con rampa de 5 °C/min hasta 460 °C, enfriamiento a 300 °C y un segundo tratamiento térmico hasta 700 °C con rampa de 5 °C/min (pseudoMS-GO-P-460ramp/700):**Preparación de pseudoMS-GO-P-460ramp/700

Se preparó pseudoMS-GO-P-460ramp/700 usando como material de partida el óxido de grafito (GO-P) preparado en el Ejemplo 3. El GO-P se trató térmicamente en un horno y se calentó hasta 460 °C en atmósfera de Ar (3 l min<sup>-1</sup>) con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>. A continuación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente. En una segunda etapa de tratamiento térmico, la muestra obtenida previamente se introdujo en un horno y se calentó hasta 700 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> (3 l/min) con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h.

Caracterización de pseudoMS-GO-P-460ramp/700

El pseudoMS-GO-P-460ramp/700 (Figura 1b, izquierda) presenta un aspecto completamente diferente al de MS-GO-C-460/700 y similar al de SS-GO-P-700. La imagen ilustra el volumen ocupado por 22,5 mg de cada muestra, volumen que es mucho menor que en MS-GO-C-460/700 multietapa. La estabilidad de la suspensión de la muestra en DMSO también es similar a la de SS-GO-P-700 (Figura 2b, izquierda), así como su relación C/O (15, Tabla 1) y área superficial SBET calculada  $\approx 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Tabla 1), mucho menor que la obtenida para MS-GO-P-460/700 ( $530 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ).

Por lo tanto, se puede observar que el procedimiento multietapa de la invención que comprende una etapa de pirólisis instantánea inicial conduce a grafenos con características mejoradas.

**Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención): preparación de grafeno a partir de grafito petroquímico con un primer tratamiento térmico instantáneo a 300 °C y un segundo tratamiento térmico a 700 °C (MS-GO-P-300/700)**Preparación de MS-GO-P-300/700

Se preparó MS-GO-P-300/700 usando como material de partida el óxido de grafito (GO-P) preparado en el Ejemplo 3. En una primera etapa de tratamiento térmico instantáneo, se introdujeron 0,3 g de GO-P en un horno que tenía un volumen de 25 cm<sup>3</sup> calentado previamente a 300 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> (100 ml min<sup>-1</sup>). A continuación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente. En una segunda etapa de tratamiento térmico, la muestra obtenida previamente se introdujo en un horno y se calentó hasta 700 °C en atmósfera de Ar (3 l min<sup>-1</sup>) con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>, manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h. La muestra obtenida de ese modo se marcó como MS-GO-P-300/700.

Caracterización de MS-GO-P-300/700

La muestra obtenida presenta un aspecto esponjoso (Figura 1c, derecha). La suspensión de MS-GO-P-300/700 en DMSO es homogénea y estable después de 5 min, aunque menos que MS-GO-P-460/700 (Ejemplo 3) (Figura 2c, derecha). El área superficial SBET calculada para esta muestra fue  $\approx 270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabla 1). Este valor es inferior que el de MS-GO-P-460/700. Sin embargo, la relación C/O es 13 (Tabla 1), en el intervalo de MS-GO-P-460/700. De nuevo, el proceso de acuerdo con la invención conduce a grafeno con SBET mejorada, contenido de oxígeno controlado y estabilidad de dispersión y procesabilidad excelentes.

**Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención): preparación de grafeno a partir de grafito petroquímico con un primer tratamiento térmico instantáneo a 400 °C y un segundo tratamiento térmico a 700 °C (MS-GO-P-400/700)**

Preparación de MS-GO-P-400/700

Se preparó MS-GO-P-400/700 usando como material de partida el óxido de grafito (GO-P) preparado en el Ejemplo 3. En una primera etapa de tratamiento térmico instantáneo, se introdujeron 0,3 g de GO-P en un horno que tenía un volumen de  $25 \text{ cm}^3$  calentado previamente a 400 °C en atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ). A continuación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente. En una segunda etapa de tratamiento térmico, la muestra obtenida previamente se introdujo en un horno y se calentó hasta 700 °C en atmósfera de Ar ( $3 \text{ l min}^{-1}$ ) con una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ °C min}^{-1}$ , manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h. La muestra obtenida de ese modo se marcó como MS-GO-P-400/700.

Caracterización de MS-GO-P-400/700

La muestra obtenida presenta un aspecto esponjoso (Figura 1c, izquierda). La suspensión de MS-GO-P-400/700 en DMSO es homogénea y estable después de 5 min, similar a MS-GO-P-460/700 (Ejemplo 3) (Figura 2c, izquierda). El área superficial SBET calculada para esta muestra fue  $\approx 450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabla 1). Este valor es inferior al de MS-GO-P-460/700 (Experimento 3). Sin embargo, la relación C/O es 15 (Tabla 1), en el intervalo de MS-GO-P-460/700. Comparando los Experimentos 3, 6 y 7, se confirma que la contribución de las etapas iniciales de pirólisis instantánea en el área superficial final es crucial, mientras que la segunda etapa se requiere para controlar esta área superficial, así como para conseguir el grado de reducción deseado. El proceso de acuerdo con la invención conduce de nuevo a grafeno con SBET mejorada, contenido de oxígeno controlado y estabilidad de dispersión y procesabilidad excelentes.

**Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención): preparación de grafeno a partir de grafito sintético con un primer tratamiento térmico instantáneo a 300 °C y un segundo tratamiento térmico a 1000 °C (MS-GO-S-300/1000)**

Preparación de MS-GO-S-300/1000

Se preparó MS-GO-S-300/1000 usando como material de partida un óxido de grafito (GO-S) preparado a partir de un grafito sintético, usando el método de Hummers descrito en el Ejemplo 1. En una primera etapa de tratamiento térmico instantáneo, se introdujeron 0,3 g de GO-S en un horno que tenía un volumen de  $25 \text{ cm}^3$  calentado previamente a 300 °C en atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ). A continuación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente. En una segunda etapa de tratamiento térmico, la muestra obtenida previamente se introdujo en un horno y se calentó hasta 1000 °C en atmósfera de Ar ( $3 \text{ l min}^{-1}$ ) con una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ °C min}^{-1}$ , manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h. La muestra obtenida de ese modo se marcó como MS-GO-S-300/1000.

Caracterización de MS-GO-S-300/1000

La muestra obtenida presenta un aspecto esponjoso (Figura 1d, derecha). La suspensión de MS-GO-S-300/1000 en DMSO es homogénea y estable después de 5 min (Figura 2d, derecha). La relación C/O calculada para esta muestra es 163 (Tabla 1), similar a otras muestras calentadas a esta temperatura. El área superficial SBET calculada para esta muestra fue  $\approx 530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabla 1).

**Ejemplo 9 (comparativo): preparación de grafeno a partir de grafito sintético mediante un tratamiento térmico de una sola etapa a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min (SS-GO-S-1000)**

Preparación de SS-GO-S-1000

Se preparó SS-GO-S-1000 usando como material de partida el óxido de grafito (GO-S) preparado en el Ejemplo 8. El GO-S se trató térmicamente en un horno y se calentó a 1000 °C en atmósfera de Ar ( $3 \text{ l min}^{-1}$ ) con una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ °C min}^{-1}$ , manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h. La muestra se marcó como SS-GO-S-1000.

Caracterización de SS-GO-S-1000

El SS-GO-S-1000 (Figura 1d, izquierda) presenta un aspecto completamente diferente al de MS-GO-S-300/1000. La imagen ilustra el volumen ocupado por 22,5 mg de cada muestra, volumen que es mucho mayor en el caso de la muestra obtenida en una sola etapa que en MS-GO-S-300/1000 multietapa. La relación C/O para esta muestra es 159 (Tabla 1). El área superficial SBET calculada para SS-GO-S-1000 es  $\approx 270 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , Tabla 1, mucho menor que la obtenida para MS-GO-S-300/1000 ( $530 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , Tabla 1). La suspensión de la muestra SS-GO-S-1000 en DMSO no es tan homogénea como MS-GO-S-300/1000 y precipita incluso después de 5 min (Figura 2d, izquierda).

10 **Ejemplo 10 (de acuerdo con la invención): preparación de grafeno a partir de grafito sintético con un primer tratamiento térmico instantáneo a 400 °C y un segundo tratamiento término a 1000 °C (MS-GO-S-400/1000)**

Preparación de MS-GO-S-400/1000

15 Se preparó MS-GO-S-400/1000 usando como material de partida un óxido de grafito (GO-S) preparado a partir de un grafito sintético, usando el método de Hummers descrito en el Ejemplo 1. En una primera etapa de tratamiento térmico instantáneo, se introdujeron 0,3 g de GO-S en un horno que tenía un volumen de  $25 \text{ cm}^3$  calentado previamente a 400 °C en una atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ). A continuación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente. En una segunda etapa de tratamiento térmico, la muestra obtenida previamente se introdujo en un horno y se calentó hasta 1000 °C en una atmósfera de Ar ( $3 \text{ l min}^{-1}$ ) con una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ °C min}^{-1}$ , manteniéndose la muestra a esta temperatura durante 1 h. La muestra obtenida de ese modo se marcó como MS-GO-S-400/1000.

Caracterización de MS-GO-S-400/1000

25 La muestra obtenida presenta un aspecto esponjoso (Figura 1d, derecha). La suspensión de MS-GO-S-400/1000 en DMSO es homogénea y estable después de 5 min (Figura 2d, derecha). La relación C/O calculada para esta muestra es 129 (Tabla 1), similar a otras muestras calentadas a esta temperatura. El área superficial SBET calculada para esta muestra fue  $\approx 355 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Tabla 1).

Tabla 1

Material	Ej.	Tipo	Tratamiento instantáneo	BET	C/O	Dispersión
MS-GO-C-300/1000	1	Invención	Sí	430	130	Estable
SS-GO-C-1000	2	Comparativo	Rampa 5 °C/min	100	69	Precipita
MS-GO-P-460/700	3	Invención	Sí	530	16	Estable
SS-GO-P-700	4	Comparativo	Rampa 5 °C/min	210	15	Precipita
pseudoMS-GO-P-460ramp/700	5	Comparativo	Rampa 5 °C/min	200	15	Precipita
MS-GO-P-300/700	6	Invención	Sí	270	15	Estable
MS-GO-P-400/700	7	Invención	Sí	450	15	Estable
MS-GO-S-300/1000	8	Invención	Sí	530	163	Estable
SS-GO-S-1000	9	Comparativo	Rampa 5 °C/min	270	159	Precipita
MS-GO-S-400/1000	10	Invención	Sí	355	129	Estable

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la preparación de grafeno que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) tratamiento térmico instantáneo en atmósfera inerte de un óxido de grafito a una temperatura de hasta 700 °C suficiente para producir exfoliación;
- b) enfriamiento del material obtenido en la etapa anterior por debajo de 90 °C; y
- c) calentamiento del material resultante de la etapa anterior en atmósfera inerte a una temperatura que es mayor que la temperatura de la Etapa a), en donde la velocidad de calentamiento es de entre 1 y 15 °C/min.
- 10 2. El proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la rampa de calentamiento es de entre 2 y 10 °C/min.
- 15 3. El proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material se enfría en la Etapa b) a una temperatura por debajo de 40 °C.
- 20 4. El proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, que comprende las siguientes etapas:
- a) tratamiento térmico instantáneo en atmósfera inerte de un óxido de grafito a una temperatura comprendida entre 90 °C y hasta 700 °C suficiente para producir exfoliación;
- b) enfriamiento del material obtenido en la etapa anterior por debajo de 40 °C;
- c) calentamiento del material obtenido en la etapa anterior por encima de 700 °C y hasta 3000 °C a una temperatura que reduce el óxido de grafeno en atmósfera inerte a una velocidad de calentamiento de entre 2 y 10 °C/min.
- 25 5. Proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tratamiento térmico instantáneo se lleva a cabo a una temperatura mayor de 90 °C.
- 30 6. Proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el tratamiento término instantáneo se lleva a cabo a una temperatura de entre 300 y 600 °C.
- 35 7. Proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que el enfriamiento en la Etapa b) se lleva a cabo bajando a temperatura ambiente.
8. Proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la Etapa c) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 800 °C y 2.800 °C.
- 40 9. Proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la Etapa c) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 400 °C y 1200 °C.
10. Proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el óxido de grafito se prepara a partir de grafito por oxidación.
- 45 11. Proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el grafito se obtiene a partir de coque por grafitización.
- 50 12. Proceso para la preparación de grafeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el volumen de reactor/masa de grafeno es 20-100 cm<sup>3</sup>/g.

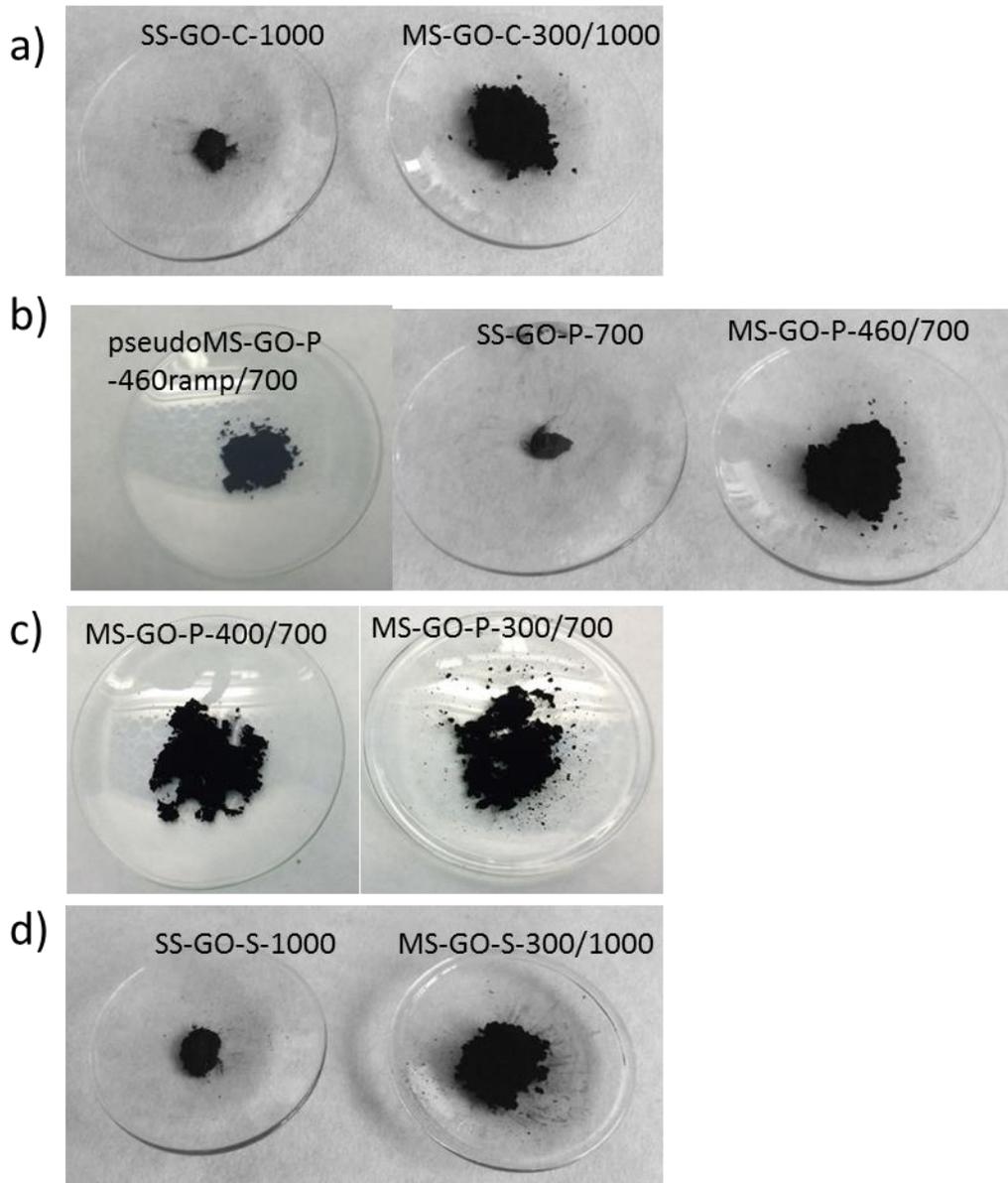


Figura 1

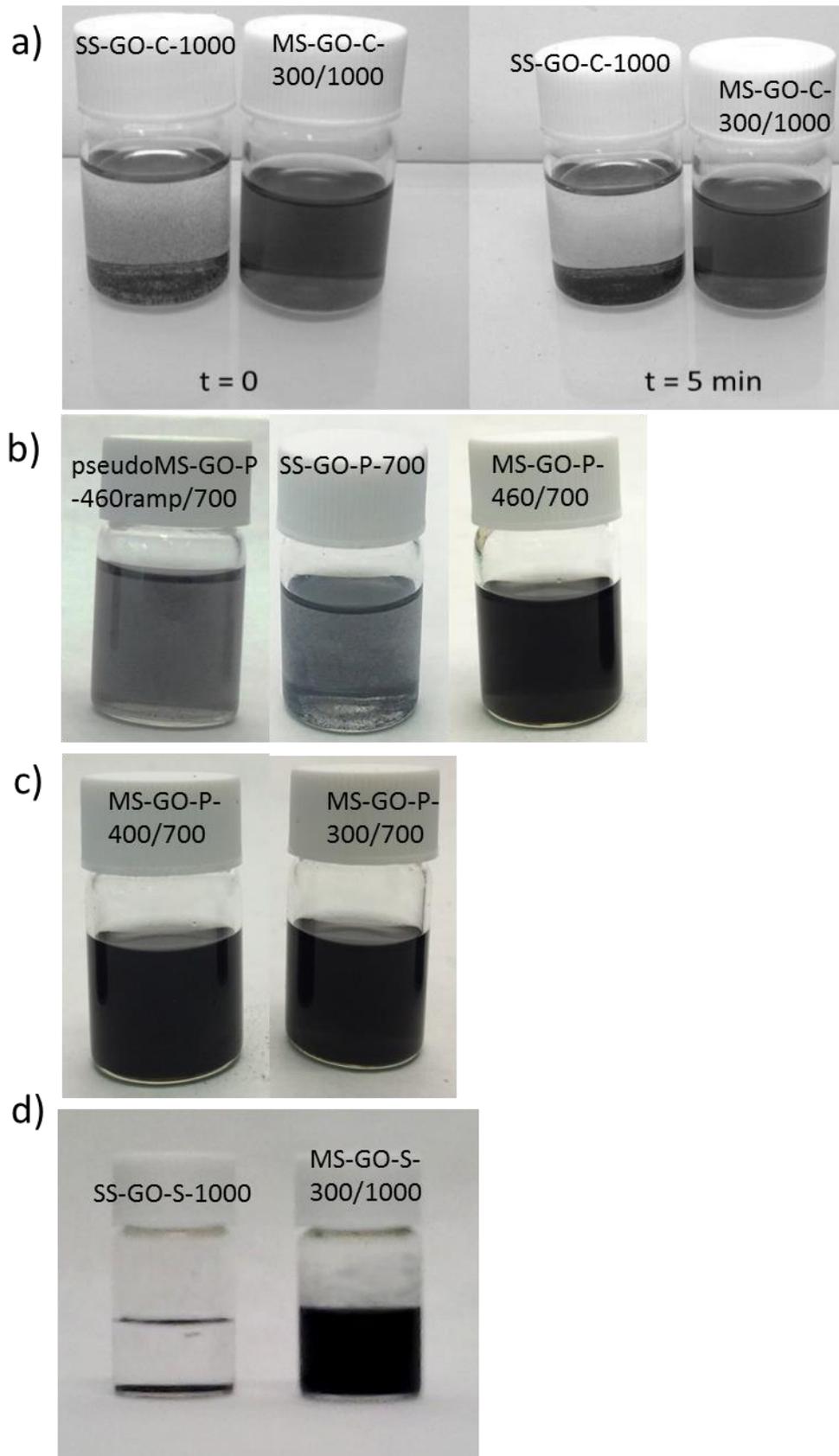


Figura 2.

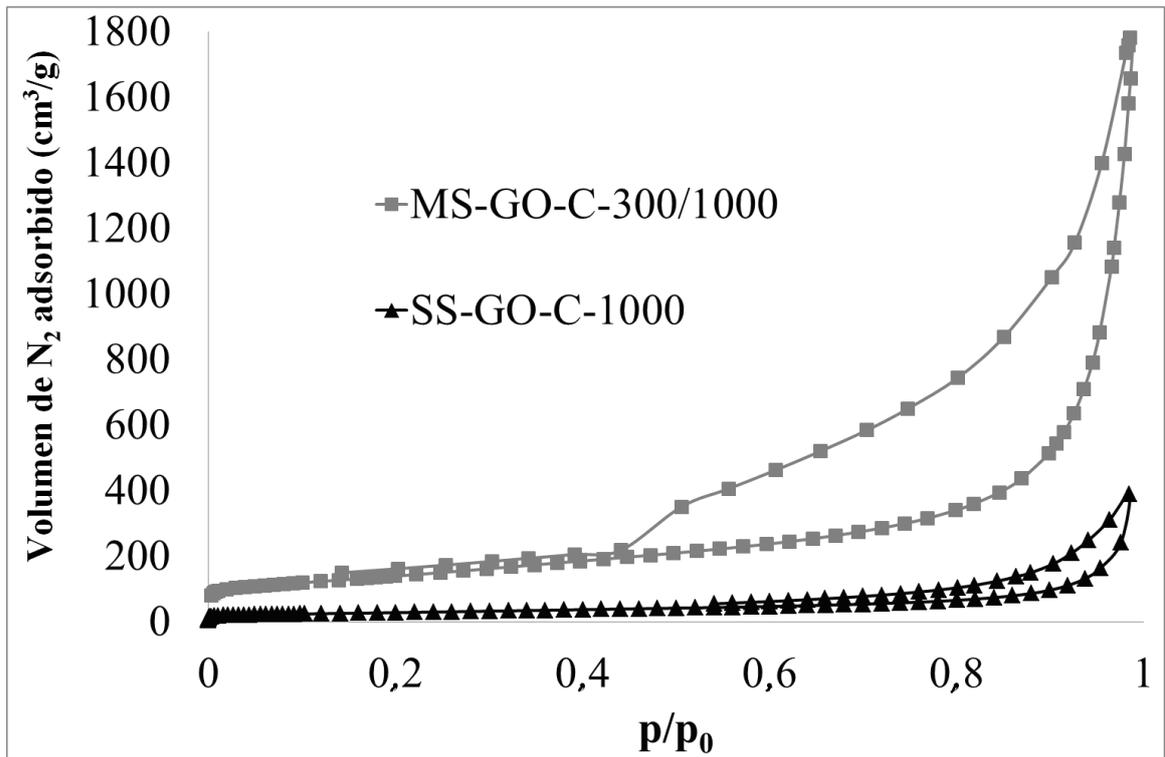


Figura 3

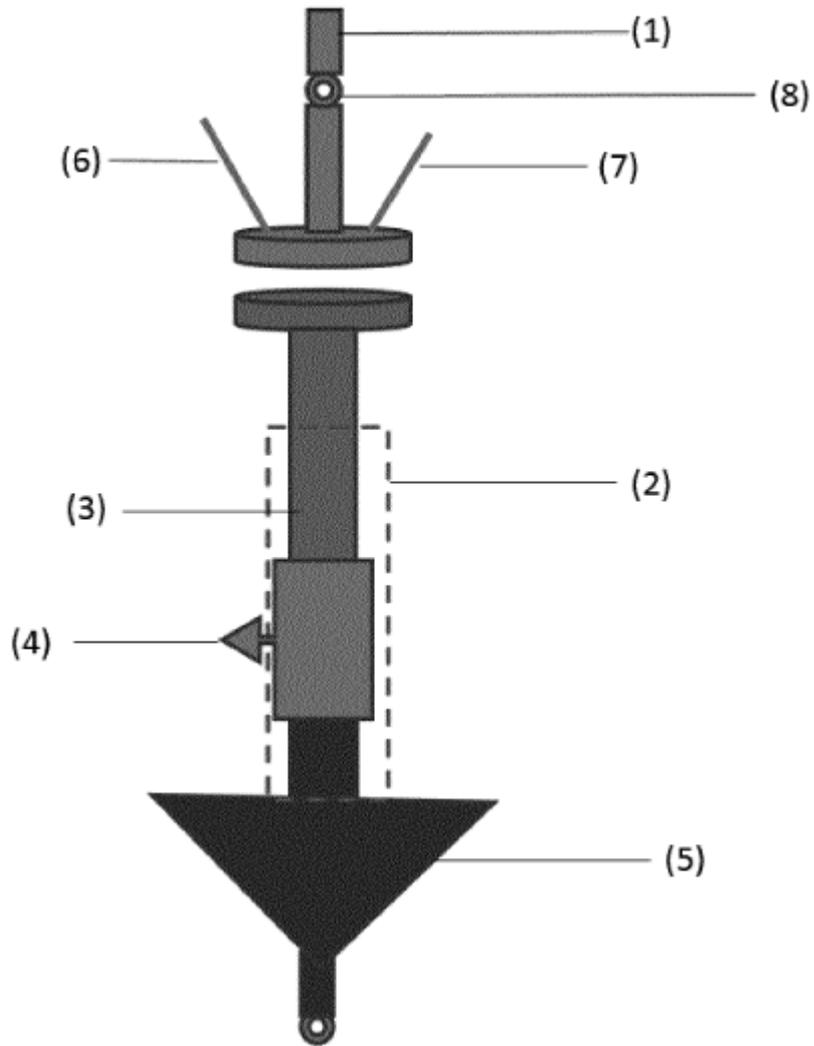


Figura 4