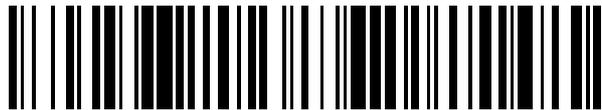


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 419**

21 Número de solicitud: 201830402

51 Int. Cl.:

**C01B 32/15** (2007.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**25.04.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**10.08.2018**

71 Solicitantes:

**GNANOMAT SL (100.0%)  
C/ Faraday 7  
28049 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**SEARA MARTÍNEZ, María;  
GARCÍA GÓMEZ, Alejandra;  
LARRAZA ÁLVAREZ, Iñigo;  
PEÑA MARTÍN, Elisa;  
BLANCO LÓPEZ, Víctor y  
RUIZ MARTÍNEZ-ALCOCER, Sara**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

54 Título: **MÉTODO DE OBTENCIÓN DE NANOMATERIALES COMPUESTOS DE MATERIAL CARBONÁCEO Y ÓXIDOS METÁLICOS**

57 Resumen:

Método de obtención de nanomateriales compuestos de material carbonáceo y óxidos metálicos. La presente invención se refiere a un método de obtención de nanomateriales compuestos por dos o más componentes, en las que al menos uno de estos componentes es un nanomaterial carbonáceo y al menos otro de los componentes es un óxido metálico. El método de la presente invención permite preparar estos nanomateriales en medio líquido a presiones y temperaturas moderadas, en cantidades industriales y controlar las propiedades físico/químicas de dichos nanomateriales mediante el control de los parámetros de síntesis.

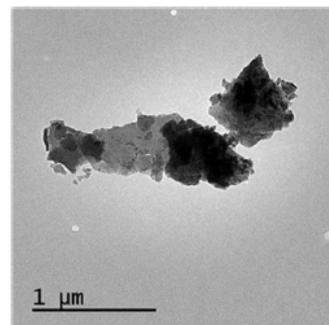


FIG. 1

**MÉTODO DE OBTENCIÓN DE NANOMATERIALES COMPUESTOS DE MATERIAL  
CARBONÁCEO Y ÓXIDOS METÁLICOS**

**DESCRIPCIÓN**

5

**CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención pertenece al campo técnico de los nanomateriales y en particular de la  
síntesis de nanomateriales compuestos de material carbonoso, como el grafeno o carbón  
10 activo, y nanopartículas de óxidos metálicos.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Durante la última década la comunidad científica ha reportado un enorme número de ejemplos  
15 en los que nanomateriales que combinan grafeno y óxidos metálicos exhiben excelentes  
propiedades de almacenamiento de energía cuando son empleados como electrodos de  
sistemas de acumulación energética, *energy storage systems (ESS)*.

Además, se han demostrado las excelentes propiedades que presentan los nanomateriales  
20 formados por una base carbonosa y nanopartículas de óxidos metálicos. No obstante, para  
que estos nanomateriales tengan un acceso al mercado de ESS es necesario afrontar una  
serie de retos:

- Fabricación de estos nanomateriales en forma de productos adecuados para una  
aplicación concreta y seguros para su uso. Esto incluye diseñarlos teniendo en cuenta  
25 el dispositivo final, el electrolito, la forma de fabricación del dispositivo, etc.
- Producción a escala industrial bajo unos costes aceptables por el mercado, es decir,  
que las propiedades de los nanomateriales compensen el aumento de precio, si lo  
hubiera, con respecto a los materiales tradicionales.

30 Por otra parte, en cuanto a los métodos existentes actualmente para la obtención de  
nanomateriales, se puede realizar una clasificación según la tipología del proceso en dos  
grandes grupos: en función de los precursores o en función de la morfología.

En el método de obtención en función de los precursores, si el producto se obtiene a partir de  
35 precursores de menor tamaño, se conoce como "*bottom-up*" y si se obtiene a partir de  
precursores de mayor tamaño o en "*bulk*", se conoce como "*top-down*". Ambas metodologías

presentan ciertas ventajas e inconvenientes y en cada caso se emplean en función del producto que se quiera obtener.

5 El enfoque “*bottom up*” es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas, en las que dichas nanopartículas pueden sintetizarse de manera aislada o formando parte de otro material, sin embargo, implica reacciones químicas y son procesos más complejos metodológicamente y cuyos costes de inversión son muy elevados.

10 En el caso del “*top down*” se obtienen productos a partir de estructuras de mayor tamaño y las técnicas de fabricación son bien conocidas, sin embargo, se obtienen productos con una mayor concentración de imperfecciones y los procesos ofrecen un menor control en el producto.

15 Por otra parte, con respecto al método de obtención en función de la morfología, en las últimas décadas, han ido surgiendo nuevos métodos de síntesis para la producción de híbridos de grafeno/nanopartículas. Estos nuevos métodos van desde esquemas novedosos hasta ligeros cambios en procedimientos ya conocidos que proporcionan la producción de un producto deseado (Yu, G.; Xie, X.; Pan, L.; Bao, Z.; Cui, Y. Hybrid Nanostructured Materials for High-Performance Electrochemical Capacitors. Nano Energy 2013, 2 (2), 213–234.)

20 Más concretamente, los métodos de síntesis para la obtención de nanomateriales compuestos por grafeno/óxidos metálicos, se pueden clasificar de la siguiente manera:

- (1) Grafeno y/o derivados (r-GO, óxido de grafeno reducido; y GO, óxido de grafeno) decorado con nanopartículas.
- 25 (2) Nanopartículas encapsuladas con grafeno o sus derivados.

30 La principal diferencia entre estas dos clases es la relación de tamaño relativo entre las nanopartículas y las dimensiones laterales del material carbonoso: cuando el tamaño de las nanopartículas está en el rango de unos pocos nanómetros, las nanopartículas son pequeñas y pueden decorar fácilmente la lámina de grafeno. Por el contrario, cuando el tamaño de partícula se vuelve comparable con el grafeno, esta lámina bidimensional carbonosa se puede utilizar para encapsular las partículas, lo que lleva al segundo tipo de híbridos.

35 Aunque la variedad de técnicas para la preparación de nanomateriales es muy amplia, las técnicas de Grafeno y/o derivados decorado con nanopartículas resultan de gran interés. Estas técnicas pueden dividirse en “*In situ*” y “*Ex situ*”.

En la técnica “*In situ*” la deposición de nanopartículas sobre la superficie inerte del grafeno se realiza con la ayuda de técnicas como tratamientos térmicos (evaporación térmica o descomposición), deposición de pulso de láser o “*sputtering*”. Esta técnica permite que el grafeno se conserve libre de defectos permitiendo una buena movilidad electrónica. Sin embargo, llevan asociada altas presiones ( $10^4$  Pa) y altas temperaturas ( $>1000$  °C) que dan un bajo rendimiento y además conllevan altos costes, impidiendo su viabilidad a escala industrial.

Entre los principales tipos de técnicas “In Situ” se encuentran la síntesis solvotermal/hidrotermal (K.sadhana; Shinde, R.; Ramana murthy, S. Synthesis of Nanocrystalline Yig Using Microwave-Hydrothermal Method Synthesis of Nanocrystalline Yig Using Microwave-Hydrothermal Method. Int. J. Mod. Phys. B 2012, 23.) , síntesis sol-gel (Thota, S.; Prasad, B.; Kumar, J. Formation and Magnetic Behaviour of Manganese Oxide Nanoparticles. Mater. Sci. Eng. B 2010, 167 (3), 153–160.), reducción de precursores metálicos/co-precipitación y precipitación a partir de disolventes eutécticos profundos. Cabe destacar esta última técnica, ya que gracias a la labor en la búsqueda de disolventes alternativos a los convencionales que pudieran solventar las limitaciones de los medios de reacción que se han empleado tradicionalmente, se ha puesto de manifiesto el gran potencial de los disolventes eutécticos profundos de bajo punto de fusión (DES, Deep Eutectic Solvents) como disolventes baratos y alternativos en distintos campos de la química.

Aunque la mayoría de los DES se obtienen a partir del  $\text{ChCl}$ , que es una especie iónica, no deben considerarse como líquidos iónicos tradicionales ya que pueden obtenerse a partir de especies no iónicas. Además, si se comparan con los líquidos iónicos, los DES presentan una serie de ventajas entre las que puede destacarse su bajo precio, su simpleza en la preparación, su biodegradabilidad y no toxicidad. Aunque los líquidos iónicos se emplean en muchos campos de la nanotecnología los usos de sus análogos (DES) aún son pocos.

Por ejemplo, los DES se han usado para la síntesis de nanopartículas de metales y óxidos de metales, tales como  $\text{ZnO}$  (Dong, J.-Y.; Hsu, Y.-J.; Wong, D. S.-H.; Lu, S.-Y. Growth of  $\text{ZnO}$  Nanostructures with Controllable Morphology Using a Facile Green Antisolvent Method. J. Phys. Chem. C 2010, 114 (19), 8867–8872.) o  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( Billik, P.; Antal, P.; Gyepes, R. Product of Dissolution of  $\text{V}_2\text{O}_5$  in the Choline Chloride–urea Deep Eutectic Solvent. Inorg. Chem. Commun. 2015, 60, 37–40.) debido a sus excelentes propiedades y respeto al medio ambiente. Como contrapartida, cabe destacar que hay poco control sobre la morfología de los productos finales ya que no hay demasiada información sobre los procesos de reacción que

tienen lugar. A esto, hay que añadir que estos disolventes se degradan a temperaturas bajas (<100°C).

5 Otra ruta importante para la preparación de composites de material carbonoso/MOx (óxido metálico) es la dispersión de las nanopartículas prefabricadas en presencia del otro material en un disolvente. Este método se define como síntesis “*Ex-situ*” de nanocomposites. Esta síntesis es un método alternativo que ofrece un buen control sobre el tamaño, forma y funcionalidad de los productos. Sin embargo, el proceso ex-situ requiere la preparación de los materiales con alguno de los métodos esquematizados además de post-tratamientos que  
10 modifiquen la superficie de las nanopartículas con el fin de crear interacciones no covalentes entre éstas y la superficie de los materiales bidimensionales.

En resumen, el principal problema de los métodos de síntesis de nanomateriales compuestos por grafeno y óxidos metálicos se produce a la hora de escalar los procesos para producir  
15 dichos materiales en grandes cantidades. Esto se debe a que la dificultad en el escalado de las condiciones de síntesis y en el control de las propiedades de los productos.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

20 La presente invención resuelve los problemas presentes en el estado de la técnica mediante un método de obtención de nanomateriales compuestos por dos o más componentes, en las que al menos uno de estos componentes es un nanomaterial carbonáceo y al menos otro de los componentes es un óxido metálico.

25 El método de la presente invención permite preparar estos nanomateriales en medio líquido a presiones y temperaturas moderadas, en cantidades industriales y controlar las propiedades físico/químicas de dichos nanomateriales mediante el control de los parámetros de síntesis.

En un primer aspecto de la invención, el método de obtención de nanomateriales compuestos  
30 de material carbonáceo y óxidos metálicos comprende las siguientes etapas:

- a) Disolver un óxido metálico en un disolvente durante 1 a 5 horas;
- b) Catalizar la disolución de la etapa a) mediante ultrasonidos a una temperatura de 30°C a 60°C durante 1 a 5 horas;
- c) Adicionar un material carbonáceo a la disolución de la etapa a) y dispersión mediante  
35 ultrasonidos; y

d) Adicionar una disolución alcalina a la disolución resultante de la etapa c) para la formación de las especies metálicas en forma de nanopartículas.

5 La homogeneización de fases mediante el uso de ultrasonidos produce un efecto beneficioso en las propiedades de almacenamiento de energía del producto resultante.

10 Cabe destacar que la velocidad de mezcla de entre la disolución de óxido metálico y la disolución alcalina (etapa d)) influye en las propiedades del producto obtenido. Se ha observado que mayores velocidades de mezcla producen nanopartículas de mayor tamaño y mayor retención de la capacitancia.

En otro aspecto de la invención, el óxido metálico empleado puede ser ZnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> y/o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

15 En otro aspecto de la invención, el material carbonáceo es grafeno, nanoplatelets de grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, grafito, óxido de grafito, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, o carbono activado.

20 En otro aspecto de la invención, el disolvente de la etapa a) del método es una mezcla de agua y un ácido orgánico. En otro aspecto preferible, el ácido orgánico es ácido malónico, cítrico u oxálico.

En otro aspecto de la invención, la mezcla de agua y ácido orgánico está en una proporción molar de 1:6.

25

Otro aspecto de la invención es que el disolvente de la etapa a) puede ser un disolvente eutéctico profundo. En otro aspecto preferible, el disolvente eutéctico profundo está formado por una mezcla de al menos un donador de enlaces de hidrógeno y un amonio cuaternario. Más preferiblemente el donador de enlaces de hidrógeno es el ácido malónico y el amonio cuaternario es cloruro de colina.

30

Opcionalmente, se pueden repetir las etapas a) y b) con un segundo óxido metálico. En otro aspecto preferible, el segundo óxido metálico puede ser ZnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> y/o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

En otro aspecto de la invención, las disoluciones del primer y segundo óxido metálico se mezclan y homogeneizan para posteriormente llevar a cabo las etapas c) y d) según el método objeto de la invención.

- 5 En otro aspecto de la invención, se proporciona un nanomaterial compuesto de material carbonáceo y óxidos metálicos obtenido de acuerdo con el método y sus variantes descritas anteriormente.

Las principales ventajas de la invención residen en los siguientes puntos:

- 10
- Permite escalar la preparación de nanomateriales en procesos que no requieren el empleo de altas presiones ni temperaturas.
  - En estos procesos, es posible, mediante el control de los parámetros de síntesis, controlar las propiedades de los productos.
  - Los disolventes empleados no presentan ningún peligro relacionado con la toxicidad o
- 15
- volatilidad de sus componentes.
  - Los nanomateriales obtenidos en estos procesos presentan buenas propiedades de almacenamiento de energía de manera reproducible.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 20 A continuación, para facilitar la comprensión de la invención, a modo ilustrativo, pero no limitativo se describirán modos de realización de la invención que hace referencia a una serie de figuras.

Figura 1. Imagen de microscopía electrónica de un nanomaterial compuesto por grafeno y nanopartículas de  $Mn_3O_4$ .

Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de un nanomaterial compuesto por carbón activo y nanopartículas de  $Mn_3O_4$ .

Figura 3. Imagen de microscopía electrónica de un nanomaterial compuesto por grafeno y nanopartículas de  $Mn_3O_4$  y  $Fe_3O_4$ .

30 Figura 4. Imagen de microscopía electrónica de un nanomaterial compuesto por grafeno y nanopartículas de  $ZnO$ .

Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de un nanomaterial compuesto por grafeno y nanopartículas de  $M_3O_4$  y  $ZnO$ .

35 Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica de un nanomaterial compuesto por grafeno y nanopartículas de  $Mn_3O_4$  y  $Ag$ .

Figura 7. Imagen de microscopía electrónica de un nanomaterial compuesto por carbón activado y nanopartículas de  $Mn_3O_4$  y  $Fe_3O_4$ .

Figura 8. Imagen de microscopía electrónica de un nanomaterial compuesto por grafeno/nanotubos de carbono/ $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ .

5

#### DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

##### Ejemplo 1. Preparación de composite grafeno/ $Mn_3O_4$

10 Se añadieron 60 mg de  $Mn_3O_4$  (Sigma-Aldrich número de producto 377473) sobre 40 mL de un disolvente compuesto por una mezcla de ácido malónico y agua en una proporción molar 1:6. La mezcla se sometió a tratamiento de ultrasonidos durante 1 hora en un baño sonicador hasta disolución.

15 A continuación, se añadieron 60 mg de nanoplatelets de grafeno (GrapheneTech número de producto GP500 801282-5) y la mezcla resultante se homogeneizó de nuevo en un baño ultrasonidos durante 1 hora adicional.

20 Posteriormente, se añadieron 500 mL de NaOH (VWR número de producto 28240.361) 1M a una velocidad de 6.4 mL/minuto mientras se agitó la suspensión en una placa agitadora. La mezcla se agitó durante 30 minutos adicionales, y se filtró a vacío a través de una membrana de nylon (0,45 micras). El residuo se lavó con 100 mL de agua destilada y posteriormente con 100 mL de etanol absoluto y se secó en una estufa a 100°C durante 12 horas, obteniéndose 120 mg de un polvo gris oscuro. Para el análisis de la muestra, se tomó un miligramo de dicho  
25 polvo y se dispersó en 5 mL de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se tomaron unas gotas de dicha dispersión y se añadieron sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observó mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 1.

##### 30 Ejemplo 2: Preparación de composite grafeno/ $Mn_3O_4/Fe_3O_4$ .

Se añadieron 20 mg de  $Fe_3O_4$  (Sigma-Aldrich 637106) a una mezcla previamente preparada, compuesta por cloruro de colina y ácido malónico en una proporción molar 1:1. El conjunto se fue sometido a ultrasonidos durante 20 horas en un baño sonicador hasta disolución.

Por otro lado, se preparó una mezcla compuesta por ácido malónico y agua en una proporción molar 1:6, a la que se añadieron 30 mg de  $Mn_3O_4$  (Sigma-Aldrich 377473) que fueron disueltos tras 1 hora de tratamiento ultrasonidos en un baño sonicador.

- 5 Ambas disoluciones fueron mezcladas mediante sonicación durante 1 hora adicional en baño de ultrasonidos y después de este periodo se añadieron 50 mg de nanoplatelets de grafeno (Graphene-Tech número de producto GP500 801282-5) y la mezcla resultante se homogeneizó de nuevo en un baño ultrasonidos durante 1 hora adicional.
- 10 Posteriormente se añadieron lentamente 40 mL de una disolución acuosa de NaOH (VWR número de producto 28240.361) 1M, después de lo cual se añadieron 400 mL adicionales de una disolución acuosa de NaOH 5M. Tras agitación de la mezcla, el sólido resultante fue filtrado a vacío, lavado con agua destilada y posteriormente con 100 mL de etanol absoluto y se secó en una estufa a 100°C durante 12 horas, obteniéndose 100 mg de un polvo gris
- 15 oscuro. La muestra se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando para ello 5 mg de material sin modificación. La imagen se muestra en la Figura 3.

#### Ejemplo 3: Preparación de composite grafeno/ZnO.

- En primer lugar, se preparó una disolución compuesta por una mezcla de ácido malónico y agua en una proporción molar 1:6. Posteriormente se añadieron 60 mg de ZnO (Aldrich 14439) a 30 mL de dicha disolución y la mezcla se sometió a ultrasonidos durante 90 minutos en baño de ultrasonidos. A continuación, se añadieron 60 mg de nanoplatelets de grafeno (Graphene-Tech número de producto GP500 801282-5) y la mezcla resultante se homogeneizó de nuevo en un baño ultrasonidos durante 90 minutos adicionales.

- 25 Al sistema se le incorporaron 400 mL de una disolución 1M de NaOH hasta pH 12, bajo constante agitación, seguido de 1 hora de sonicación en un baño de ultrasonidos. Por último, la mezcla fue filtrada, lavada con agua destilada y etanol y secada en estufa durante 12 horas a 100 °C, obteniéndose 99.5 mg de un material negro.

- 30 Para el análisis de la muestra, se tomó un miligramo de dicho polvo y se dispersó en 5 mL de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se tomaron unas gotas de dicha dispersión y se añadieron sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observó mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 4.

- 35

#### Ejemplo 4: Preparación de composite grafeno/ $Mn_3O_4$ /ZnO.

Se añadieron 50 mg de ZnO en 20 mL de un disolvente formado por una mezcla de ácido malónico y agua en una proporción molar 1:6. De manera similar e independiente, se añadieron 30 mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 20 mL de un disolvente idéntico al anterior. Ambas mezclas se sonicaron de manera independiente en un baño de ultrasonidos durante 1h hasta completa  
5 disolución de los óxidos metálicos.

A continuación, ambas disoluciones se mezclaron y se añadieron 80 mg de nanoplatelets de grafeno. La nueva mezcla se sonicó durante 1 hora adicional y a continuación se añadieron 100 mL de una disolución 5M de NaOH bajo agitación mecánica con una barra magnética.  
10 Cuando el pH de la mezcla alcanzó un valor de 12, el sólido presente en el medio se aisló por filtración a vacío, se lavó con agua destilada, etanol. Por último, se secó en una estufa a 100°C durante 12 horas, obteniéndose 157 mg de un material oscuro.

Para el análisis de la muestra, se tomó un miligramo de dicho polvo y se dispersó en 5 mL de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se tomaron unas gotas de dicha dispersión y se añadieron sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observó mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la Figura  
15 5.

20

#### Ejemplo 5: Preparación de composite grafeno/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag.

Se añadieron 30 mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 30 mL de una disolución compuesta por una mezcla de ácido malónico y agua en una proporción molar 1:6 y la mezcla se sonicó en baño de ultrasonidos durante 2 horas. A continuación, 15.75 mg de AgNO<sub>3</sub> se añadieron a la mezcla y se disolvió  
25 mientras se aplicaba ultrasonidos durante 30 minutos más.

Se añadieron a la mezcla anterior 50 mg de nanoplatelets de grafeno (Graphene-Tech número de producto GP500 801282-5) y todo el sistema se sonicó durante una hora más.

30 Se incorporó una barra magnética a la mezcla y se agitó mientras se añadieron 25 mg de NaBH<sub>4</sub> lentamente. Después de 30 minutos, se añadieron 300 mL de una disolución NaOH 1M hasta pH alcalino. Por último, el sólido presente en la mezcla se filtró a vacío, se lavó con agua destilada y etanol y se secó en estufa a 100°C durante 12 horas.

35 La mezcla resultante se filtró a vacío y el sólido obtenido se lavó con agua destilada y etanol y finalmente se secó a 100°C durante 12 h. Para el análisis de la muestra, se tomó un

miligramo de dicho polvo y se dispersó en 5 mL de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se tomaron unas gotas de dicha dispersión y se añadieron sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observó mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la Figura 6.

5

Ejemplo 6: Preparación de composite carbón activo/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Se añadieron 30 mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y 20 mg de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a una disolución acuosa de ácido oxálico 0.1 M y la mezcla fue sometida a sonicación en baño de ultrasonidos, durante una hora aproximadamente, hasta que todo el material sólido fue disuelto completamente. Después, 50 mg de carbón activado (Haycarb HCE 202) fueron añadidos a la mezcla anterior y el conjunto fue sonificado durante 30 minutos más. Después, 10mL de una disolución acuosa de NaOH 5M fue añadida lentamente a la mezcla a la vez que todo se agitaba vigorosamente con una barra magnética.

15

Por último, la mezcla fue filtrada a vacío, obteniéndose un material oscuro que se lavó con agua destilada, etanol y fue secado en una estufa a 100°C.

La muestra se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando para ello 5 mg de material sin modificación. La imagen se muestra en la Figura 7.

20

Ejemplo 7: Preparación de composite grafeno/nanotubos de carbono/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Se añadieron 30 mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y 20 mg de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a una disolución acuosa de ácido oxálico 0.1 M y la mezcla fue sometida a sonicación en baño de ultrasonidos, durante una hora aproximadamente, hasta que todo el material sólido fue disuelto completamente. Después, 30 mg de nanoplatelets de grafeno (Graphene-Tech número de producto GP500 801282-5) y 20 mg de nanotubos de carbono (Carbon Solutions, Inc. AP-SWNT) fueron añadidos a la mezcla anterior y el conjunto fue sonificado durante 30 minutos más. Después, 10 mL de una disolución acuosa de NaOH 5 M fue añadida lentamente a la mezcla a la vez que todo se agitaba vigorosamente con una barra magnética.

30

Por último, la mezcla fue filtrada a vacío, obteniéndose un material oscuro que se lavó con agua destilada, etanol y fue secado en una estufa a 100 °C.

La muestra se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando para ello 5 mg de material sin modificación. La imagen se muestra en la Figura 8.

35

Ejemplo 8: Preparación de composite óxido de grafeno/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Se añadieron 40 mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a una disolución compuesta por una mezcla de ácido malónico y agua en una proporción molar 1:6 y la mezcla se sometió a sonicación en baño de ultrasonidos durante una hora aproximadamente, hasta completa disolución del sólido. A  
5 continuación, se añadieron a dicha mezcla 10 mL de una suspensión de óxido de grafeno con una concentración de 4 g/L (Graphenea Graphene Oxide GO) y el conjunto se sonicó durante una hora más en baño de ultrasonidos. En la siguiente etapa se añadieron 150 mL de una disolución acuosa de NaOH 5 M y la mezcla se sonicó de nuevo durante 1 hora más. Finalmente, el sólido presente en el medio se aisló por filtración a vacío, se lavó con agua  
10 destilada y etanol y se secó en una estufa a 100 °C, obteniendo 79 mg de un material sólido negro.

Ejemplo 9: Preparación de composite óxido de grafeno reducido/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Se añadieron 75 mg de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a una disolución compuesta por una mezcla de ácido malónico  
15 y agua en una proporción molar 1:6 y la mezcla se sonicó en baño de ultrasonidos durante una hora aproximadamente hasta completa disolución del óxido. A continuación, se añadieron 70 mg de óxido de grafeno reducido (Graphenea Reduced Graphene Oxide rGO) y la mezcla se sonicó durante una hora más. A continuación, se añadieron a la mezcla 150 mL de una disolución acuosa de NaOH 5 M y toda la mezcla se agitó con una barra magnética durante  
20 una hora más. El sólido resultante se aisló por filtración a vacío, se lavó con agua destilada y etanol y se secó en estufa a 100°C obteniendo 149.5 mg de un material sólido oscuro

**REIVINDICACIONES**

1. Método de obtención de nanomateriales compuestos de material carbonáceo y óxidos metálicos caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
  - 5 a) Disolver un óxido metálico en un disolvente durante 1 a 5 horas;
  - b) Catalizar la disolución de la etapa a) mediante ultrasonidos a una temperatura de 30°C a 60°C durante 1 a 5 horas;
  - c) Adicionar un material carbonáceo a la disolución de la etapa a) y dispersión mediante ultrasonidos; y
  - 10 d) Adicionar una disolución alcalina a la disolución resultante de la etapa c) para la formación de las especies metálicas en forma de nanopartículas.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que el óxido metálico se selecciona del grupo formado por ZnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> y/o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- 15 3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el material carbonáceo es grafeno, nanoplatelets de grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, grafito, óxido de grafito, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, o carbono activado.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el disolvente de la etapa a) es una mezcla de agua y un ácido orgánico.
- 20 5. Método según la reivindicación 4, caracterizado por que la mezcla de agua y ácido orgánico está en una proporción molar de 1:6.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el ácido orgánico es ácido malónico, cítrico u oxálico.
- 25 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el disolvente de la etapa a) es disolvente eutéctico profundo.
8. Método según la reivindicación 7, caracterizado por que el disolvente eutéctico profundo está formado por una mezcla de al menos un donador de enlaces de hidrógeno y un amonio cuaternario.
- 30 9. Método según la reivindicación 8, caracterizado por que el donador de enlaces de hidrógeno es el ácido malónico y el amonio cuaternario es cloruro de colina.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que adicionalmente se pueden repetir las etapas a) y b) con un segundo óxido metálico.
- 35 11. Método según la reivindicación 10, caracterizado por que el segundo óxido metálico se selecciona del grupo formado por ZnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> y/o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

12. Método según la reivindicación 10, caracterizado por que las disoluciones del primer y segundo óxido metálico se mezclan y homogeneizan para posteriormente llevar a cabo las etapas c) y d) según el método descrito en la reivindicación 1.
  13. Nanomaterial compuesto de material carbonáceo y óxidos metálicos obtenido de acuerdo con el método de las reivindicaciones 1 ó 10.
- 5

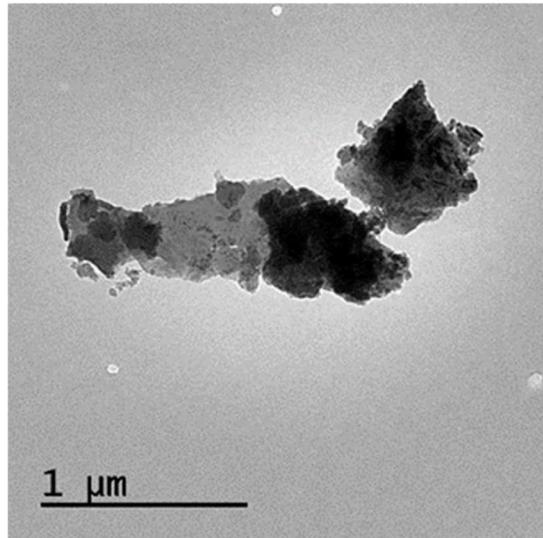


FIG. 1

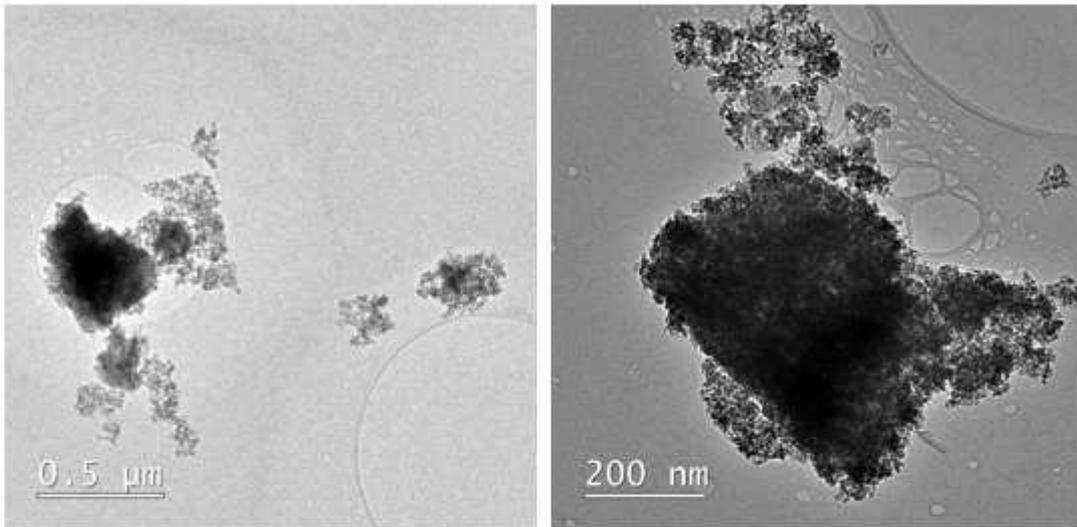


FIG. 2

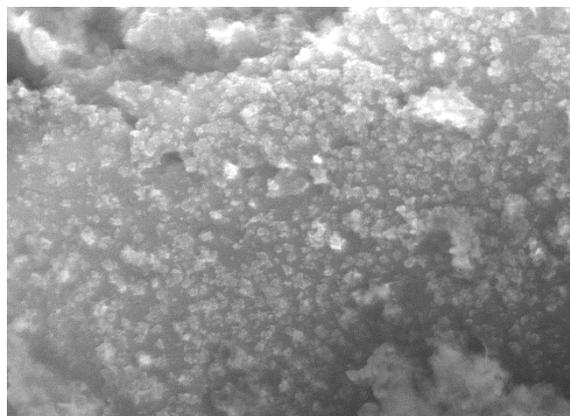


FIG. 3

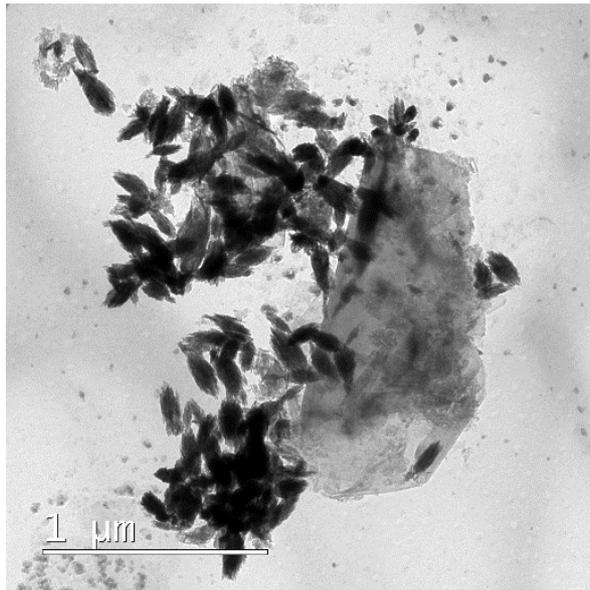


FIG. 4

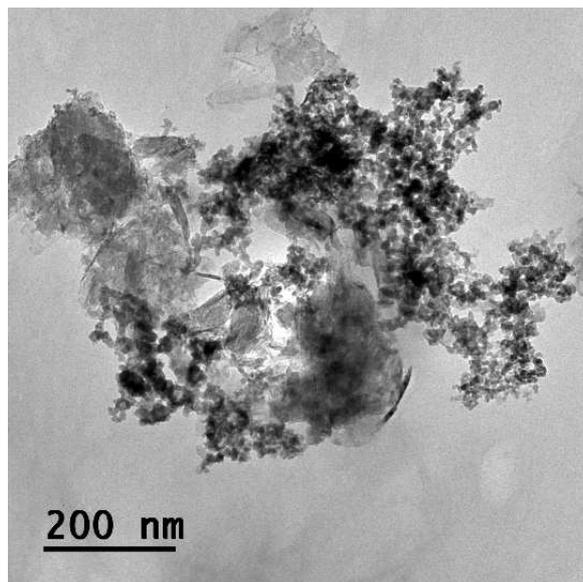


FIG. 5

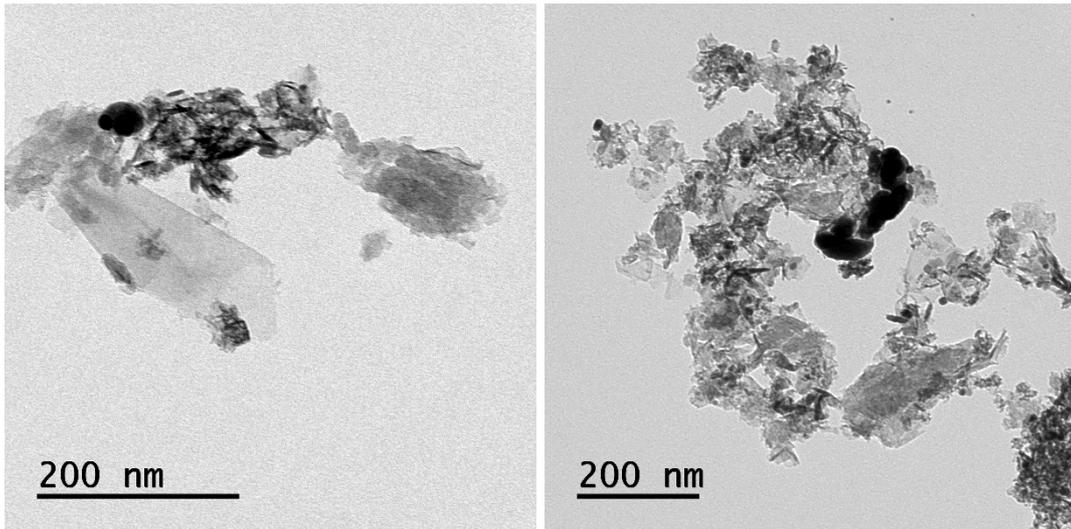


FIG. 6

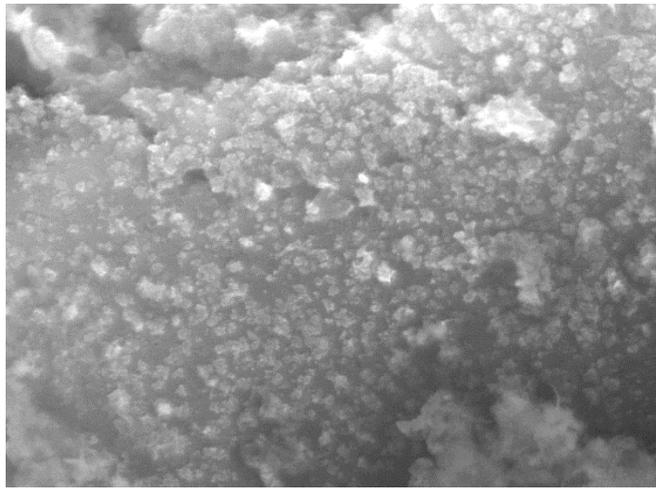


FIG. 7

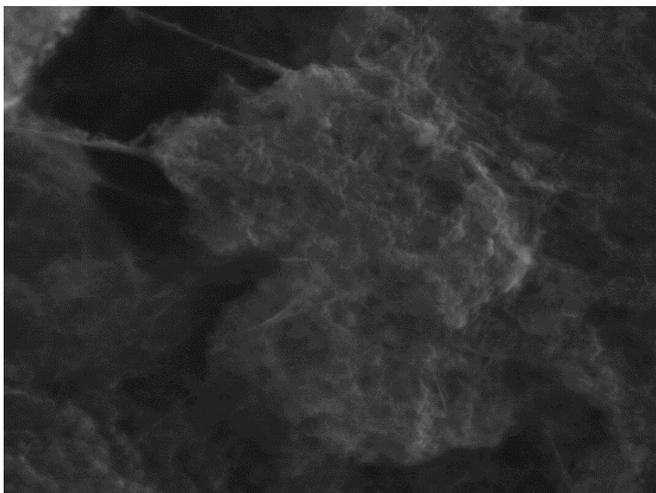


FIG. 8



- ②① N.º solicitud: 201830402  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.04.2018  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WEI-CHEN HU, et al., Preparation of Graphene-ZnO Nanocomposites Using a Facile, Green Antisolvent Method, Abstract #2449, 224th ECS Meeting, 2013, recuperado de Internet <URL: <a href="http://ma.ecsdl.org/content/MA2013-02/41/2449.full.pdf+html">http://ma.ecsdl.org/content/MA2013-02/41/2449.full.pdf+html</a> >, columna 1, figura 1.	13
A		1-12
X	NI Y et al., Fabrication of RGO-NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanorods composite from deep eutectic solvents for nonenzymatic amperometric sensing of glucose, Talanta, 30/03/2018, Vol. 185, páginas 335 - 343, ISSN 0039-9140 (print), <DOI: doi:10.1016/j.talanta.2018.03.097>, apartado: "Preparation of RGO-NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanorods composite".	13
A		1-12
X	WO 2015044478 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 02/04/2015, ejemplos.	13
A		1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
02.08.2018

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C01B32/15** (2017.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

**B82Y40/00** (2011.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP