

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 507 415**

21 Número de solicitud: 201330348

51 Int. Cl.:

C01B 31/02 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

12.03.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.10.2014

Fecha de la concesión:

16.07.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

23.07.2015

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**Serrano nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**MENÉNDEZ LÓPEZ, Rosa;
ÁLVAREZ RODRÍGUEZ, Patricia;
SIERRA GÓMEZ, Uriel Alejandro;
BLANCO RODRÍGUEZ, Clara;
GRANDA FERREIRA, Marcos y
SANTAMARÍA RAMÍREZ, Ricardo**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Método de obtención de óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno o grafeno a partir de materiales pregrafíticos y productos obtenidos por dicho método.**

57 Resumen:

Método de obtención de óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno o grafeno a partir de materiales pregrafíticos y productos obtenidos por dicho método.

Método de obtención de un producto seleccionado del grupo que consiste en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno y grafeno, caracterizado porque comprende transformar al menos un material pregrafítico en el producto sin tratamiento de grafitización. Preferiblemente, el material pregrafítico es coque (comercial o preparado a partir de breas, tanto de petróleo como de carbón o sintéticas).

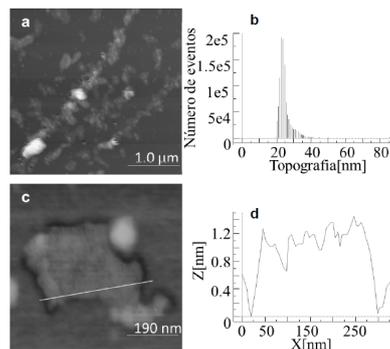


Fig. 2.

ES 2 507 415 B1

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE MATERIAL PREGRAFÍTICO, ÓXIDO DE GRAFENO O GRAFENO A PARTIR DE MATERIALES PREGRAFÍTICOS Y PRODUCTOS OBTENIDOS POR DICHO MÉTODO

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se sitúa dentro del sector de la industria del carbón/petróleo y sus derivados. En particular, está relacionada con los métodos de preparación de óxidos de material pregrafítico, óxidos de grafeno y grafenos. La aplicación de esta invención está dirigida a numerosos sectores (imagen, microelectrónica, catálisis) debido al elevado potencial de los grafenos para ser utilizados tanto en sectores emergentes (imagen, microelectrónica) como en la implementación de otros existentes (catálisis, energía, etc.).

ESTADO DE LA TÉCNICA

El grafeno, (lámina de carbono con hibridación sp^2 y espesor monoatómico) ha suscitado un gran interés en los últimos años debido a las extraordinarias propiedades electrónicas y mecánicas que presenta. Estas lo hacen interesante para multitud de aplicaciones, como conversión y almacenamiento de energía (celdas solares, supercondensadores), electrónica (circuitos basados en grafeno), etc. (ver por ejemplo Camblor R., Hoeye S.V., Hotopan G., Vázquez C., Fernández M., Las Heras F., Alvarez P., Menéndez R. Microwave frequency tripler based on a microstrip gap with graphene. J. Electromag. Waves Appl. 2011, 25 (14-15), 1921-1929).

Uno de los problemas en la implantación de los sistemas mencionados anteriormente a escala industrial es que el grafeno pueda ser fabricado a media o gran escala. La preparación a gran escala de grafeno es, hoy en día, uno de los mayores retos de la investigación en este campo.

En la actualidad la preparación de grafeno a partir de grafito o derivados grafiticos por métodos químicos es la vía que más fácilmente permite un escalado en la producción y garantiza su explotación industrial a gran escala. En particular la oxidación/exfoliación de un grafito es la metodología más extendida. En ese proceso se genera tras la oxidación de un grafito un óxido de grafito, material con estructura laminar tridimensional de grafito pero con sus láminas oxidadas tanto en bordes como en planos basales. La separación de las láminas y formación del material denominado óxido de grafeno se produce durante la exfoliación, mientras que la reducción del óxido de grafeno unilaminar, que puede ser

producida por distintos métodos, da lugar al grafeno. Más aún, el óxido de grafito y el óxido de grafeno son materiales que en sí tienen mucho interés (ver por ejemplo González Z., Botas C., Alvarez P., Roldán S., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Menendez R. Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium redox flow batteries. Carbon, 2012, 50 (3),828-834).

Se pueden encontrar numerosas referencias a la utilización de grafitos y materiales grafiticos como precursores en la preparación de grafeno. La oxidación de grafito con un agente oxidante fuerte para dar lugar al óxido de grafeno se conoce desde el siglo XIX. Este método consiste en el tratamiento de un grafito con ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado y clorato potásico (Staudenmaier L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1898, 31, 1481-1487). Desde entonces son numerosas las variaciones que ha sufrido esta metodología, con la idea principal de reducir la peligrosidad y dificultades de manejo de los reactivos utilizados. Destaca el conocido “método de Hummers” que utiliza para el tratamiento del grafito nitrato de sodio, permanganato potásico y ácido sulfúrico concentrado (Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80 (6), 1339–1339).

Otras alternativas que también utilizan grafito pueden ser la intercalación/exfoliación (US2009/0028778A1) o exfoliación micromecánica (Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 2004, 305 (5696), 666-669) si bien esta última no es fácilmente escalable. Alternativas al grafito tanto natural como sintético hasta el momento son solo otros materiales grafiticos como nanofibras de carbono y segmentos cortos de fibras de carbono grafiticas (US2009/0028778A1). Solo en algunos ejemplos en los que se utilizan procedimientos mecánicos para la formación de grafeno a partir de grafito (US2010/0176337) se sugiere la posibilidad de utilización de derivados no grafitizados (pregrafiticos), si bien no se ha demostrado en ningún momento su viabilidad.

La principal característica que hace al grafito un material interesante en la preparación de grafenos es su estructura policristalina y anisótropa, compuesta de láminas de carbono (carbono unido covalentemente por enlaces sp^2 tipo grafeno) pero apiladas tridimensionalmente mediante fuerzas relativamente fuertes de van der Waals. Las dimensiones cristalinas tanto de la lámina (eje a) y de apilamiento (eje c) y una distancia interplanar aproximada de 0.34 Å definen cada grafito y se relacionan con las propiedades de la monolamina de grafenos de él obtenida (Botas C., Alvarez P., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Ares P., Rodríguez-Reinoso F., Menéndez R. The effect of the parent

graphite on the structure of graphene oxide. Carbon, 2012, 50 (1), 275-282). La materia prima, en cuanto lo que se refiere a grafitos naturales, se ve condicionada por su escasa disponibilidad (China, India, etc.) y localización (aspectos geopolíticos). Por otra parte, el alto contenido en cenizas y otras impurezas que suelen presentar puede deteriorar las propiedades de las láminas de grafeno. Por otro lado, la preparación de grafitos sintéticos a partir de precursores de carbono grafitizables (coques principalmente que son materiales precursores de coques obtenidos a más baja temperatura) requiere la utilización de temperaturas en torno a los 2.800-3.000°C para obtener una estructura completamente gráfica, lo que supone un importante costo energético y económico.

5
10 Materiales grafiticos como fibras de carbono o nanofibras de carbono suponen un coste elevado.

 A diferencia de los materiales grafiticos que presentan una estructura altamente ordenada, los materiales pregrafiticos presentan únicamente cierta ordenación (materiales anisótropos) con valores de L_c y L_a que pueden oscilar entre alrededor de 3,66 nanómetros (nm) y alrededor de 5,36 nanómetros para L_c , con distancias interplanares entre alrededor de 0,345 a 0,337 nanómetros. Estos materiales pregrafiticos son excelentes precursores de grafitos a través de tratamientos térmicos a temperaturas en torno a 2.500-2.800°C. Sin embargo, hasta el momento no se habían utilizado directamente, sin etapa de grafización, en la preparación de grafenos.

15
20 Teniendo en cuenta las divulgaciones del estado de la técnica cabría esperar que la obtención de grafeno a partir de un material pregrafítico, sin etapa de grafización, no tendría lugar con un rendimiento elevado o, de poder realizarse, presentaría problemas técnicos adicionales que dificultarían su implantación a escala industrial debido a la ordenación únicamente parcial de su estructura, a diferencia de la ordenación altamente ordenada de los materiales grafiticos utilizados hasta el momento.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

 La presente invención se basa en que los inventores han demostrado que es posible la obtención de grafeno mediante la transformación de un material pregrafítico, que no ha sido sometido a un tratamiento de grafización, y todo ello basándose en procedimientos tradicionales pero de manera más eficiente y rentable. Más aún, los procedimientos seguidos (similares a los convencionales) tienen lugar a una temperatura inferior a 1.500°C, o inferior a 1.200°C, e incluso inferior a 1.000°C, con lo que se garantiza que en ningún momento se pueda producir la grafización del material pregrafítico.

En el método descrito en la presente invención se pueden obtener además del grafeno otros productos como son el óxido del material pregrafítico de partida y óxido de grafeno, materiales de gran valor por sí mismos.

5 La presente invención proporciona un método ventajoso de obtención del producto seleccionado del grupo que consiste en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno y grafeno, ya que los materiales pregrafíticos están fácilmente disponibles comercialmente, son muy abundantes y su fabricación es mucho más barata que la de grafito sintético u otros materiales grafiticos de alto precio (requerimiento de una etapa de grafitización) o de disponibilidad estratégica limitada (como el grafito natural).

10 La utilización de materiales pregrafíticos como alternativa al grafito y otros materiales grafiticos presenta numerosas ventajas económicas, medioambientales, energéticas y estratégicas ya que son productos que se comercializan para numerosas aplicaciones estándar en la industria actual (ánodos para la industria del aluminio, etc.), lo que garantiza su producción. Además, en su preparación se requieren necesidades energéticas menores,
15 temperaturas más bajas, que para la obtención de grafito sintético. El interés económico de la implantación del método de la presente invención es, pues, muy alto.

Así, un objeto de la presente invención lo constituye un método de obtención de un producto seleccionado del grupo que consiste en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno y grafeno, en adelante método de la invención, caracterizado por que se inicia a
20 partir de un material pregrafítico, no utiliza temperaturas superiores a 1.500°C en ninguno de los pasos del método y por que comprende las siguientes etapas:

- a) molienda o tamizado del material pregrafítico hasta al menos un tamaño de 100 micras (μm), preferentemente entre 70-100 micras (μm),
- b) transformación oxidante del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente,
- 25 c) separación y/o purificación del óxido sólido obtenido en la oxidación del material pregrafítico de b),
- d) obtención de óxido de grafeno a partir del óxido sólido obtenido en c), y
- e) obtención de grafeno a partir del óxido de grafeno de d).

Un objeto particular lo constituye el método de la invención donde el material
30 pregrafítico de a) es coque, material más fácil de preparar y con mayor disponibilidad que el grafito u otros materiales grafiticos habituales en la fabricación de grafeno.

Estos coques pueden ser coques de petróleo obtenidos de residuos de petróleo; coques carboquímicos obtenidos de breas cuyo origen es el alquitrán de hulla; o coques sintéticos obtenidos a partir de derivados altamente aromáticos tal como, por ejemplo, aceite

de antraceno o nafataleno. Diferentes coques pueden tener distinto grado de ordenamiento cristalino, siendo siempre inferior al del material grafitico al que dan lugar tras su grafitización.

5 En el método de la presente invención también puede utilizarse cualquier otro material pregrafítico obtenido a partir de otras materias primas como breas de petróleo o breas sintéticas, así como materiales pregrafíticos obtenidos por otros procedimientos, como tratamientos térmicos de precursores a temperaturas por debajo de los 1.000°C o tratamientos de precursores orgánicos aromáticos a presión.

10 Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención donde el método se utiliza para obtener grafeno y donde el material pregrafítico es coque-

En una realización preferida de la invención, el método de la invención se utiliza para producir grafeno y comprende una etapa a) de molienda o tamizado de coque como material pregrafítico con un tamaño de partícula entre 70-100 micras (μm).

15 En el método de la presente invención también puede utilizarse el material pregrafítico sin controlar el tamaño de partícula. En este caso pueden ser necesarios tiempos de reacción más largos, o reactivos más oxidantes a los indicados como preferidos en la presente solicitud de patente. Así, otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa a) de molida o tamizado se suprime, y se inicia el método directamente en la etapa b).

20 Los materiales pregrafíticos utilizados como precursores en el método de la presente invención pueden transformarse en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno o grafeno a través de procedimientos descritos en el estado de la técnica que comprendan la utilización como materiales de partida de grafitos o materiales graníticos. Por ejemplo, la separación de sus láminas mediante intercalación, choque térmico, etc. Así mismo también
25 pueden obtenerse por métodos descritos para la preparación de grafeno, por ejemplo, reducción química, exfoliación y reducción térmica de óxido de coque, reducción con hidrógeno, etc. Véanse por ejemplo la referencia US2009/0028778A1.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa b) de transformación oxidante del material pregrafítico de a) en su óxido
30 correspondiente se lleva a cabo mediante, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, una técnica perteneciente al siguiente grupo: tratamiento o reducción química, intercalación, choque térmico, exfoliación y reducción térmica de óxido de coque y reducción con hidrógeno.

Una realización particular de la invención lo constituye el método de la invención donde la etapa b) de transformación del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente mediante tratamiento químico de los materiales pregrafíticos se lleva a cabo utilizando como reactivos nitrato de sodio, permanganato potásico, ácido sulfúrico, agua oxigenada, agua destilada, y agua desionizada (Mili-Q), si bien el procedimiento no está limitado a estos reactivos.

En una realización aún más preferida, el método de la presente invención etapa b) de transformación del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente se lleva cabo mediante un tratamiento químico que utiliza relaciones en peso de material pregrafítico/nitrato de sodio/permanganato de potasio de entre 1/1/7 a 1/1/3 dependiendo del material pregrafítico. Los volúmenes de reacción preferentes se corresponden con un 20 vol% de ácido sulfúrico y un 80 vol% de agua oxigenada al 3%, siendo los porcentajes en volumen expresados respecto al volumen total de reacción, o también un 20 vol % de ácido sulfúrico y un 8 vol% de agua oxigenada y 72% de agua destilada, de nuevo expresados respecto al volumen total de la reacción, pudiendo variarse estas proporciones dependiendo preferentemente de las características del material.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa c) de separación y/o purificación del óxido sólido obtenido en la oxidación del material pregrafítico de b) se lleva a cabo mediante, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, una técnica perteneciente al siguiente grupo: centrifugación y posterior decantación del sobrenadante, ultracentrifugación o diálisis.

En otra realización preferida, el método de la invención permite la separación del óxido procedente de la oxidación del material pregrafítico, preferiblemente coque sólido. Preferentemente esta separación se puede realizar mediante centrifugación y posterior decantación del sobrenadante. Si no es posible separar el material oxidado sólido por centrifugación, se puede realizar la separación por ultracentrifugación, preferiblemente a velocidades elevadas, o diálisis.

En otra realización preferida, el método de la invención comprende la purificación del óxido procedente de la oxidación del material pregrafítico, preferiblemente coque. En una realización aún más preferida, esta purificación tiene lugar mediante la repetición de las secuencias de separación de los óxidos anteriormente mencionada, previa adición de agua desionizada, hasta que el agua separada por decantación tenga pH neutro. Sin embargo, también puede utilizarse otro tipo de agua, así como cualquier otra metodología tal como,

por ejemplo, filtración, diálisis o adición de otros disolventes, para lavar el óxido de grafito obtenido.

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa c) de separación y/o purificación se suprime.

5 Una realización particular de la invención lo constituye el método de la invención donde material pregrafítico es coque y el producto obtenido es óxido de coque. Este óxido de coque se obtiene tras las etapas a), b) y c).

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa d) de obtención de óxido de grafeno a partir del óxido sólido obtenido en c) se
10 lleva a cabo mediante la separación de las láminas del óxido de grafeno.

Otra realización particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la separación de las láminas del óxido de grafeno de la etapa d), se lleva a cabo mediante una técnica, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, perteneciente al siguiente grupo: -exfoliación y choque térmico. Además, en este sentido el
15 método descrito en esta solicitud de patente puede comprender la separación de las láminas del óxido de grafeno, acompañado de una reducción de grupos funcionales oxigenados, por ejemplo mediante tratamiento térmico del óxido del material sin exfoliar. Véanse por ejemplo la referencia US2009/0028777A1.

En una realización aún más preferida, la separación de las láminas del óxido de
20 grafeno de la etapa d) del método de la invención se lleva a cabo mediante la exfoliación de los óxidos preparados a partir de material pregrafítico, preferiblemente coques, preferentemente, mediante tratamiento en ultrasonidos. Preferiblemente, durante periodos comprendidos entre 60 minutos y ocho horas para producir el óxido de grafeno correspondiente.

25 El método de la invención permite obtener óxidos procedentes de coque conteniendo preferentemente agrupaciones de 10-20 láminas con tamaños que varían entre los 500 nanómetros y las 20 micras, dependiendo preferentemente del material pregrafítico de partida. Mientras que los óxidos de grafeno se presentan preferentemente en forma de monocapa o bi-tri capas, todas ellas con una altura de capa que puede variar entre los 0,6 y
30 3 nanómetros. Las medidas del tamaño y agrupación de las láminas de óxido de grafeno y óxidos procedente de coque se determinan preferentemente por microscopía de fuerza atómica (AFM). El análisis mediante espectroscopia raman determinó que las relaciones de intensidad obtenidas entre la banda que se asigna a la presencia de defectos en lámina – banda D- y la que se asigna a carbono tipo grafito –banda G- (relación denominada I_d/I_g) se

sitúa entre los valores 0,9 y 1 dependiendo del material de que se trate (Green Deter, Johnson A. Catherine and Thomas Mark. Applications of laser Raman microprobe spectroscopy to the caracterizacion of coals and cokes. Fuel, 1983, 62, 1013-1023). El número de átomos de oxígeno por cada 100 átomos de carbono en cada material se sitúa
5 preferentemente entre los 17 y 24 átomos. El oxígeno remanente en lámina está preferentemente formando parte de grupos funcionales tipo alcohol, epoxi y ácidos en proporciones variables según la muestra de la que se trate y que han sido determinadas mediante espectroscopia fotónica de RX (XPS). Los valores mencionados para esos
10 materiales se sitúan en el orden de los presentados por óxidos de grafito y óxidos de grafeno preparados a partir de grafitos y materiales grafiticos.

Otra realización particular de la invención lo constituye el método de la invención donde el material pregrafítico es coque y el producto obtenido es oxido de grafeno. Este óxido de grafeno se obtiene tras las etapas a), b), c) y d).

Otro objeto particular de la invención lo constituye el método de la invención en el
15 que la etapa e) de obtención de grafeno a partir del óxido de grafeno de d) se lleva a cabo mediante una técnica de reducción perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: como reducción química, con hidrógeno, electroquímica y combinaciones de ellas. Véanse ejemplos de reducciones de óxidos de grafito y óxidos de grafeno en la referencia WO2011/016889A2.

20 Una realización particular de la invención lo constituye el método de la invención en el que la etapa e) de obtención de grafeno consiste en una técnica de reducción térmica del óxido de grafeno en las siguientes condiciones:

- i.- temperatura en el rango de 800-1.500°C, preferentemente entre 800-1.000°C, o más preferentemente 1.000°C, con rampas de calentamiento en torno a los 1-
25 30°C minutos⁻¹, preferentemente 5°C por minuto;
- ii.- tiempo de residencia a la temperatura final de entre 0 a 2 horas, preferentemente durante 1 hora, y
- iii.- bajo una atmósfera inerte como, por ejemplo, nitrógeno.

Además, podrían utilizarse en lugar de la atmósfera inerte mencionada otras
30 condiciones de reacción como, por ejemplo, otros gases como argón o combinaciones de gases inertes con gases reductores como hidrógeno. Por otro lado, también pueden utilizarse un rango más amplio de temperaturas, tiempos de residencia o rampas de calentamiento. Ver por ejemplo la referencia US8066964B2.

El método descrito en esta solicitud de patente permite obtener, preferentemente, grafenos en forma de monocapas de altura entre 0,6-3,0 nanómetros determinado por AFM. El porcentaje de átomos de oxígeno por cada 100 átomos de carbono en el grafeno se sitúan preferentemente por debajo del 3%, con grupos funcionales tipo pirona, calculado mediante análisis espectroscopia fotónica de RX(XPS). Los valores obtenidos se sitúan en el orden de los presentados por grafenos preparados a partir de grafitos y materiales grafiticos.

Otro objeto de la invención lo constituye el producto obtenido mediante el método de la invención, en adelante producto de la invención, donde el producto pertenece al siguiente grupo: un óxido del material pregrafítico de partida, óxido de grafeno y grafeno.

Finalmente, otro objeto de la invención lo constituye el uso del producto de la invención para aplicaciones como, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, las pertenecientes al siguiente grupo: catalizadores, dispositivos de imagen, de microelectrónica y de almacenamiento de energía. Otros ejemplos pueden identificarse utilizando, por ejemplo, las referencias Han D.L., Yan L.F., Chen W.F., Li W. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state. Carbohyd. Polym., 2011, 83, 653–658 y González Z., Botas C., Alvarez P., Roldán S., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Menendez R. Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium redox flow batteries. Carbon, 2012, 50 (3),828-834.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Imagen de microscopía óptica realizada con luz polarizada de los coques utilizados como precursores para la preparación de óxidos de coque, óxidos de grafeno y grafenos mostrando la anisotropía, relacionada con los tamaños de los dominios pregrafíticos, de cada uno de ellos: a) coque carboquímico comercial (cqc), b) coque preparado a partir de breas carboquímicas semisintéticas de aceite de antraceno (cqa), c) coque de petróleo Premium (cqp) y d) coque de petróleo superpremium (cqsp).

Figura 2.- Imágenes de microscopía de fuerza atómica de derivados de un coque carboquímico comercial: a) óxido de coque –OGfc-, b) perfil correspondiente a (a), c) Óxido de grafeno –OGc- y d) perfil de la línea indicada en (c).

Figura 3.- Curvas de análisis termogravimétrico de los óxidos de grafeno obtenidos a partir de coque carboquímico comercial (OGc), coque preparado a partir de breas carboquímicas semisintéticas de aceite de antraceno (OGa), coque de petróleo Premium (OGp), coque de petróleo súper Premium (OGsp).

Figura 4.- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los óxidos de grafeno obtenidos a partir de coques: a) óxido de grafeno carboquímico (OGc), b) óxido de grafeno a partir del aceite del antraceno (OGa), c) óxido de grafeno a partir de un coque de petróleo Premium (OGp), d) óxido de grafeno a partir de un coque de petróleo súper Premium.

5 Figura 5.- Imágenes de microscopía de fuerza atómica de derivados de un coque preparado a partir de breas carboquímicas semisintéticas de aceite de antraceno: a) óxido de coque –OGfa-, b) perfil correspondiente a (a), c) Óxido de grafeno –OGa- y d) perfil correspondiente a la línea indicada en (c).

10 Figura 6.- Imágenes de microscopía de fuerza atómica de derivados de un coque preparado a partir de coque de petróleo premium: a) óxido de coque –OGfp-, b) diagrama estadístico de topografía correspondiente a (a), c) Óxido de grafeno –OGp- y d) perfil correspondiente a la línea indicada en (c).

15 Figura 7.- Imágenes de microscopía de fuerza atómica de derivados de un coque preparado a partir de coque de petróleo super premium: a) óxido de coque –OGfsp- y Oxido de grafeno –OGsp- b) perfil correspondiente a (a), c) perfil del Oxido de grafeno –Ogsp-.

Figura 8.- Imagen de microscopia electronica de transmision (TEM), de grafeno reducido termicamente –TROGc- a partir de un oxido de grafeno carboquimico.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

20 A continuación se describen una serie de ensayos realizados por los inventores, que son representativos de la efectividad del método de la invención para la utilización de materiales pregrafíticos para la preparación de grafeno, óxido de grafeno u óxido de materiales pregrafíticos. Estos ejemplos están ilustrados en las Figuras 1-7 y en las Tablas 1 y 2, y no deberían limitar la aplicación de la presente invención, la cual se define de acuerdo a las
25 reivindicaciones correspondientes.

Ejemplo 1.- Utilización de coque carboquímico como material pregrafítico para la producción de su óxido y óxido de grafeno por vía química.

30 El coque carboquímico utilizado como material pregrafítico de partida es comercial y se ha obtenido industrialmente a partir de derivados de alquitrán de hulla. Su composición elemental es 98,36% en carbono, 0,06% de hidrógeno, 0,88% de nitrógeno, 0,19% de azufre y 0,23% de oxígeno, y presenta un contenido en cenizas del 0,26% (Tabla 1). El espectro raman muestra una relación de ID/IG de 0,82 (Tabla 1). Mediante XRD se determinó que muestra una altura interplanar de 4,19 nanómetros y con espacios interplanares de 0,34

nanómetros (Tabla 1). La microestructura cristalina del material pregrafítico se determinó mediante microscopía óptica de luz polarizada (Figura 1a) en la que se aprecia una estructura de dominios fluidos con tamaños que pueden superar 1 cm de longitud y 50 micras de anchura.

5 La obtención del óxido de coque a partir de coque carboquímico se realizó de la siguiente manera. En un matraz provisto de agitación magnética y a 0°C se adicionan 120 mililitros de ácido sulfúrico, 2,5 gramos del coque molido y tamizado por debajo de 75 micras y 2,5 gramos de nitrato de sodio y se agita la mezcla durante 5 minutos. Una vez transcurrido el tiempo se adicionan lentamente 15,8 gramos de permanganato de potasio, se
10 sube la temperatura a 35°C y se deja con agitación durante 3 horas. Posteriormente, se adicionan a la mezcla 500 mililitros de agua oxigenada al 3%, y se deja nuevamente bajo agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. Una vez terminada la reacción se trasvasa la mezcla a sendos tubos de centrifuga y se centrifugan a 4.700 revoluciones por minuto durante 1 hora. Al sólido obtenido una vez decantado se adiciona agua destilada hasta
15 completar el tubo de centrifuga y se repite el procedimiento de centrifugación anterior hasta obtener un pH de la disolución decantada alrededor 6-7 (medido con papel indicador de pH). En ese momento se adiciona agua destilada y desionizada y se repite de nuevo el procedimiento de centrifugado.

El sólido así obtenido es el óxido proveniente de coque carboquímico y se denominó
20 OGfc. Este sólido se caracterizó mediante distintas técnicas. El número de láminas apiladas y sus dimensiones se determinaron mediante AFM (Figura 2a, b). Se observa la formación de un material de dimensiones medias en torno a las 10-100 micras de longitud y 0,25 micras de ancho, constituido por 10-12 láminas apiladas (suponiendo un espesor de lámina en torno a los 1,3 nanómetros). Es interesante destacar la formación de estructuras tipo
25 “aguja” que recuerdan a las estructuras microcristalinas observadas para este coque por microscopía óptica.

Para la obtención de óxido de grafeno el OGfc se sometió a un tratamiento con ultrasonidos a temperatura ambiente durante 60 minutos. Ese tiempo es el requerido para la separación de las láminas y formación del óxido de grafeno correspondiente, denominado
30 OGc. Esto se confirma mediante AFM (Figura 2c,d), donde se observa la presencia mayoritaria de monolaminas de grafeno con tamaños superficiales que rondan la micra, y una altura de capa de 1,0-1,4 nanómetros, similar a otros óxidos de grafeno obtenidos a partir de grafitos.

El análisis de microscopía raman, mostrando un perfil semejante al de otros óxidos de grafeno, muestra la presencia de las dos bandas características del óxido de grafeno (banda de defectos D y banda de orden grafitico G), con una relación de intensidades entre ellas (I_d/I_g) de 0,93 (Tabla 2).

5 Mediante análisis termogravimétrico se determinaron las pérdidas de peso de grupos funcionales oxigenados (Figura 3) y se obtuvieron unos perfiles semejantes a los obtenidos para otros óxidos de grafeno. La caracterización de dichos grupos funcionales se realizó mediante XPS (Tabla 2). La relación C/O atómica calculada fue de 3,17. La deconvolución del espectro de alta resolución correspondiente al carbono C1s obtenida también por XPS
10 (Tabla 2) muestra un contenido en C_{sp^2} de 48,17% mientras que los grupos funcionales oxigenados predominantes son C-OH (14,91%) y C(O)OH (14,39%).

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de OGc se muestran en la Figura 4a.

15

Ejemplo 2.- Utilización de coque carboquímico sintético preparado a partir de una breca semisintética de aceite de antraceno como material pregrafítico para la producción del correspondiente óxido y de óxido de grafeno por vía química.

El coque sintético utilizado como material pregrafítico de partida se ha preparado en
20 el laboratorio a partir de una breca semisintética comercial de aceite de antraceno (ver referencia Botas C., Alvarez P., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Ares P., Rodríguez-Reinoso F., Menéndez R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. Carbon, 2012, 50 (1), 275-282). Para ello la breca se sometió a un tratamiento térmico bajo atmósfera de nitrógeno hasta una temperatura de 1.000°C utilizando una velocidad de
25 calentamiento de $10^{\circ}C \text{ minutos}^{-1}$ y un tiempo de residencia de 1 hora. La composición elemental del coque resultante es 96,50% en carbono, 0,98% de hidrógeno, 1,38% de nitrógeno, 0,30% de azufre y 0,84% de oxígeno. Debido a la especial naturaleza de la breca, obtenida mediante polimerización de una fracción de destilación pesada de alquitrán de
30 hulla, este coque carece por completo de cualquier materia mineral. La estructura pregrafítica del material se determinó mediante microscopía óptica de luz polarizada (Figura 1b) siendo de dominios fluidos, con estructuras cristalinas que pueden superar las 20 micras de longitud y entre 20-50 micras de anchura.

Tanto el procedimiento de molienda y tratamiento del coque, como el procedimiento de centrifugación y lavado del óxido de coque (OGfa) es análogo al realizado para el coque carboquímico (Ejemplo 1) y no se detalla en este ejemplo.

5 Las características de OGfa se determinaron mediante AFM (Figura 5a,b) donde se observan tamaños de lámina que oscilan entre los 150 y 500 nanómetros. Se observa la formación mayoritaria de agrupaciones de 4-5 láminas (suponiendo un espesor de lámina en torno a los 1,3 nanómetros).

10 El proceso de exfoliación del OGfa para dar lugar al óxido de grafeno OGa también es análogo al descrito en el Ejemplo 1. En este óxido de grafeno se observa por AFM (Figura 5c, d) la formación de monocapas de tamaño en torno a los 350 nanómetros y con una altura de lámina de 1,2-1,4 nanómetros, semejantes a las obtenidas para otros óxidos de grafeno. La relación I_d/I_g calculada por raman para este óxido OGa es de 0,93 (Tabla 2).

El análisis termogravimétrico de estos óxidos de grafeno muestra un perfil similar a otros óxidos de grafeno obtenidos a partir de grafitos y coques carboquímicos (Figura 3).

15 La cuantificación de la relación atómica C/O para estos óxidos de grafeno, calculada mediante XPS (Tabla 2) es de 2,40. Deconvolución del espectro C1s XPS muestra un contenido mayoritario de funcionales oxigenados del tipo C-OH (13,05%) y C(O)OH (10,20%). Todos estos valores están en el rango de otros óxidos de grafeno obtenidos a partir de derivados grafiticos.

20 Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de OGa se muestran en la Figura 4b.

Ejemplo 3.- Utilización de coque de petróleo Premium como material pregrafítico para la producción de su óxido y del correspondiente óxido de grafeno por vía química.

25 El coque de petróleo Premium es un coque comercial obtenido a partir un residuo de petróleo. Su composición elemental es 98,33% en carbono, 0,15% de hidrógeno, 0,31% de nitrógeno, 0,35% de azufre y 0.11% de oxígeno, y presenta un contenido en cenizas del 0,76%. La estructura pregrafítica del material se determinó mediante microscopía óptica de luz polarizada (Figura 1c) en la que se aprecian dominios fluidos de 1 cm de longitud y 10-50 micras de anchura.

30 Tanto el procedimiento de molienda y tratamiento del coque como el procedimiento de centrifugación y lavado del óxido de coque (OGfp) son análogos a los realizados para el coque carboquímico (Ejemplo 1) y no se detalla en este ejemplo. Las características de OGfp se determinaron mediante AFM (Figura 6a,b) donde se observan tamaños de lámina

variables (100-300 nanómetros), correspondientes a apilamientos de 20 láminas (suponiendo un espesor de lámina de 1,3 nanómetros).

El proceso de exfoliación del OGfp para dar lugar al óxido de grafeno OGp también es análogo al descrito en el Ejemplo 1. En este óxido de grafeno se observa por AFM (Figura 6c, d) la formación de monolaminas de longitud y anchura de 600-900 nanómetros y con un espesor de 1,0-1,5 micras, similar a otros óxidos de grafeno. La relación I_d/I_g calculada por raman para este óxido OGp es de 0,93 (Tabla 2).

El análisis termogravimétrico de estos óxidos de grafeno muestra un perfil similar a otros óxidos de grafeno obtenidos a partir de grafitos y coques carboquímicos y sintéticos (Figura 3).

La cuantificación de la relación atómica C/O para estos óxidos de grafeno, calculada mediante XPS (Tabla 2) es de 3,74. La deconvolución del espectro C1s XPS muestra un contenido mayoritario de funcionales oxigenados del tipo C-OH (12,77%) y C(O)OH (12,29%). Todos estos valores están en el rango de otros óxidos de grafeno obtenidos a partir de derivados grafiticos.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de OGa se muestran en la Figura 4c.

Ejemplo 4.- Utilización de coque de petróleo super Premium como materia prima para la producción de su óxido y óxido de grafeno por vía química.

El coque de petróleo súper Premium es un coque comercial obtenido a partir de breas de petróleo. Su composición elemental es 98,56% en carbono, 0,09 % de hidrógeno, 0,49% de nitrógeno, 0,41% de azufre y 0,25 % de oxígeno, y presenta un contenido en cenizas del 0,20 %. La estructura pregrafítica del material se determinó mediante microscopía óptica de luz polarizada (Figura 1d) en la que se aprecia una estructura de dominios fluidos con estructuras cristalinas que pueden superar los 2 cm de longitud y entre 20-30 micras de anchura.

El procedimiento de molienda del coque súper Premium es análogo al descrito en el Ejemplo 1. Para el tratamiento del mismo se ha utilizado el procedimiento también descrito en el Ejemplo 1 pero utilizando las cantidades de reactivos: 7,5 gramos de coque, 7,5 gramos de nitrato de sodio, 47,5 gramos de permanganato de potasio, 360 mililitros de ácido sulfúrico, y 1,5 L de agua oxigenada al 3%.

Las características del óxido de coque (OGfsp) determinadas mediante AFM (Figura 7a,b) muestran tamaños de lámina muy superiores a las 20 micras, y correspondientes a

apilamientos por debajo de las 10 capas (suponiendo un espesor de lámina de 1,3 nanómetros), lo que parece indicar que en este coque altamente orientado (Figura 1d), tiene una clara tendencia a exfoliar antes que a romper la lámina durante el tratamiento de oxidación.

5 El proceso de exfoliación del OGfsp para dar lugar al óxido de grafeno OGsp también es análogo al descrito en el Ejemplo 1. La Figura 7a,c ilustra como el pequeño tamaño de monolamina obtenido por ultrasonidos (1 micras, línea marcada en figura 7a) se corresponde con la rotura de las láminas de óxido de coque OGFsp). La relación I_d/I_g calculada por raman para este óxido OGp es de 0,87 (Tabla 2).

10 El análisis termogravimétrico de estos óxidos de grafeno muestra un perfil similar a otros óxidos de grafeno obtenidos a partir de grafitos y coques carboquímicos y sintéticos (Figura 3).

La cuantificación de la relación atómica C/O para estos óxidos de grafeno, calculada mediante XPS (Tabla 2) es de 2,90. La deconvolución del espectro C1s XPS muestra un contenido mayoritario de funcionales oxigenados del tipo C-OH (16,35%) y C(O)OH (15,21%). Todos estos valores están en el rango de otros óxidos de grafeno obtenidos a partir de derivados grafiticos.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de OGa se muestran en la Figura 4d.

20

Ejemplo 5.- Reducción térmica de un óxido de grafeno obtenido a partir de un óxido de coque carboquímico.

En este ejemplo se utiliza como producto de partida un óxido de grafeno obtenido a partir de un coque carboquímico –Ogc-, obtenido según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

La reducción del óxido de coque se realizó mediante tratamiento térmico de la siguiente manera: 0,5 gramos de OGc se introducen en un horno tubular bajo una atmósfera inerte de nitrógeno y calientan hasta alcanzar una temperatura de 1.000°C siguiendo una rampa de calentamiento de 5°C por minuto. Una vez alcanzada esa temperatura se mantiene durante 1 hora y se enfría a temperatura ambiente para dar lugar al óxido de grafeno parcialmente reducido (grafeno) denominado TRGc. En la Figura 8 se observa la imagen de TEM del mismo, y se comprueba la estructura en forma de monocapa arrugada típica de grafenos reducidos térmicamente a partir de óxidos de grafeno comerciales.

30

La relación I_D/I_G calculada por raman para este TRGc es de 0,99 (Tabla 2). La cuantificación de la relación atómica C/O para este grafeno reducido térmicamente a 1000°C, calculada mediante XPS (Tabla 2) es de 11,80 lo que está de acuerdo con la eliminación de grupos funcionales ocurrida debido a la descomposición de los mismos con la temperatura. La deconvolución del espectro C1s XPS muestra un contenido mayoritario de enlaces sp^2 , lo que demuestra la reconstrucción de la estructura gráfica dentro de la lámina, de manera análoga a lo obtenido en la reducción térmica de óxidos de grafeno a partir de grafitos.

10 Tabla 1.- Datos de análisis elemental, raman y difracción de rayos X, correspondientes a los coques de partida: Cqc) coque carboquímico comercial, Cqa) coque preparado a partir de breas carboquímicas semisintéticas de aceite de antraceno, Cqp) coque de petróleo premium y Cqsp) coque de petróleo superpremium.

		Cqc	Cqa	Cqp	Cqsp
Análisis Elemental	C (%)	98,36	96,50	98,33	98,56
	H (%)	0,06	0,98	0,15	0,09
	N (%)	0,88	1,38	0,31	0,49
	S (%)	0,19	0,30	0,35	0,41
	O (%)	0,23	0,84	0,11	0,25
	Cenizas (%)	0,26	0,00	0,76	0,20
Raman	I_D/I_G	0,82	0,91	0,88	0,87
	$W_D(cm^{-1})$	1349	1352	1352	1357
	$W_G(cm^{-1})$	1580	1587	1590	1591
XRD	2Θ	25,71	25,77	25,74	25,78
	d_{002} (nm)	0,34	0,34	0,34	0,34
	L_c (nm)	4,19	3,66	5,36	5,29

5 Tabla 2.- Relación de bandas D y G (I_D/I_G) obtenidas a partir de los espectros de raman, y datos de XPS (incluyendo resultado de las deconvoluciones del pico de alta resolución C1s) correspondiente a los óxidos de grafeno obtenidos a partir de coque carboquímico comercial (OGc), coque preparado a partir de breas carboquímicas semisintéticas de aceite de antraceno (OGa, coque de petróleo Premium (OGp), coque de petróleo súper Premium (OGsp) y grafeno reducido térmicamente (TRGc).

		OGc	OGa	OGp	OGsp	TRGc
Raman	I_D/I_G	0,93	0,93	0,93	0,87	0,99
	$W_D(\text{cm}^{-1})$	1349	1353	1355	1354	1342
	$W_G(\text{cm}^{-1})$	1588	1589	1603	1594	1592
XPS	C/O	3,17	2,40	3,74	2,90	11,80
	Csp ² (%)	48,17	56,71	53,70	43,60	80,24
	Csp ³ (%)	15,03	12,40	12,40	15,78	14,03
	C-OH (%)	14,91	13,05	12,77	16,35	5,43
	C-O-C (%)	7,79	6,00	6,50	8,04	0,28
	C(O)OH (%)	14,39	10,20	12,29	15,21	-

REIVINDICACIONES

- 1.- Método de obtención de un producto seleccionado del grupo que consiste en óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno y grafeno caracterizado por que se inicia a partir de un material pregrafítico, no utiliza temperaturas superiores a 1.500°C en ninguno de los
5 pasos del método y por qué comprende las siguientes etapas:
- a) molienda o tamizado del material pregrafítico hasta al menos un tamaño de 100 micras (μm), preferentemente entre 70-100 micras (μm),
 - b) transformación oxidante del material pregrafítico de a) en su óxido correspondiente,
 - 10 c) separación y/o purificación del óxido sólido obtenido en la oxidación del material pregrafítico de b),
 - d) obtención de óxido de grafeno a partir del óxido sólido obtenido en c), y
 - e) obtención de grafeno a partir del óxido de grafeno de d).
- 2.- Método según la reivindicación 1 caracterizado por que el material pregrafítico de a) es
15 coque.
- 3.- Método según la reivindicación 2 caracterizado por que el coque pertenece al siguiente grupo: coques de petróleo, coques carboquímicos y coques sintéticos.
- 4.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 3 caracterizado por que el producto obtenido es grafeno a partir de coque como material pregrafítico.
- 20 5.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 4 caracterizado por que la etapa a) se suprime, y se inicia el método directamente en la etapa b).
- 6.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5 caracterizado por que la etapa b) se lleva a cabo mediante una técnica perteneciente al siguiente grupo: tratamiento o reducción química, intercalación, choque térmico, exfoliación y reducción térmica de óxido
25 de coque y reducción con hidrógeno.
- 7.- Método según la reivindicación 6 caracterizado por que la etapa b) se lleva a cabo mediante tratamiento químico de los materiales pregrafíticos utilizando como reactivos nitrato de sodio, permanganato potásico, ácido sulfúrico, agua oxigenada, agua destilada, y agua desionizada (Mili-Q).
- 30 8.- Método según la reivindicación 7 caracterizado por que la etapa b) se lleva a cabo mediante tratamiento químico de los materiales pregrafíticos con relaciones en peso de material pregrafítico/nitrato de sodio/permanganato de potasio de entre 1/1/7 a 1/1/3 y volúmenes de reacción preferentes de un 20 vol% de ácido sulfúrico y un 80 vol% de agua

oxigenada al 3%, o también un 20 vol % de ácido sulfúrico y un 8 vol% de agua oxigenada y 72% de agua destilada, de nuevo expresados respecto al volumen total de la reacción.

- 9.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5 caracterizado por que la etapa c) se lleva a cabo mediante una técnica perteneciente al siguiente grupo:
- 5 centrifugación y posterior decantación del sobrenadante, ultracentrifugación o diálisis.
- 10.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5 caracterizado por que el material pregrafítico es coque y el producto obtenido es óxido de coque.
- 11.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5 caracterizado por que la etapa c) de separación y/o purificación se suprime.
- 10 12.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5 caracterizado por que la etapa d) se lleva a cabo mediante la separación de las láminas del óxido de grafeno.
- 13.- Método según la reivindicación 12 caracterizado por que la separación de las láminas del óxido de grafeno se lleva a cabo mediante una técnica perteneciente al siguiente grupo: intercalación, exfoliación y choque térmico.
- 15 14.- Método según la reivindicación 13 caracterizado por que la separación de las láminas se lleva a cabo mediante exfoliación con ultrasonidos.
- 15.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5 caracterizado por que el material pregrafítico es coque y el producto obtenido es óxido de grafeno.
- 16.- Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 5 caracterizado por que la etapa e) se lleva a cabo mediante una técnica de reducción perteneciente al siguiente grupo: reducción química, con hidrógeno, electroquímica y combinaciones de las anteriores.
- 20 17.- Método según la reivindicación 16 caracterizado por que la técnica de reducción es una reducción térmica del óxido de grafeno en las siguientes condiciones:
- i.- temperatura en el rango de 800-1.500°C, preferentemente entre 800-1.000°C, o más preferentemente 1.000°C, con rampas de calentamiento en torno a los 1-30°C minutos⁻¹, preferentemente 5°C por minuto;
 - ii.- tiempo de residencia a la temperatura final de entre 0 a 2 horas, preferentemente durante 1 hora, y
 - iii.- bajo una atmósfera inerte como, preferentemente, nitrógeno.
- 30 18.- Producto perteneciente al siguiente grupo: un óxido del material pregrafítico de partida, óxido de grafeno o grafeno caracterizado por que se obtiene por un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 17.
- 19.- Producto según la reivindicación 18 caracterizado por que el producto es grafeno.

20.- Uso de un producto según una cualquiera de las reivindicaciones 18 y 19 para aplicaciones pertenecientes al siguiente grupo: catalizadores, dispositivos de imagen, microelectrónica y de almacenamiento de energía.

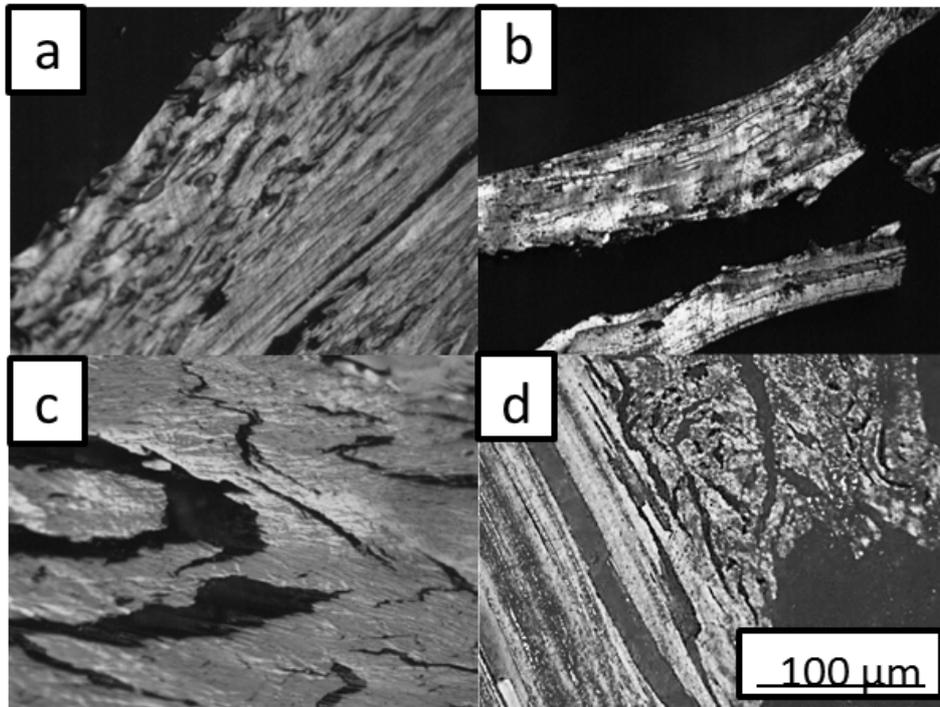


Fig. 1.

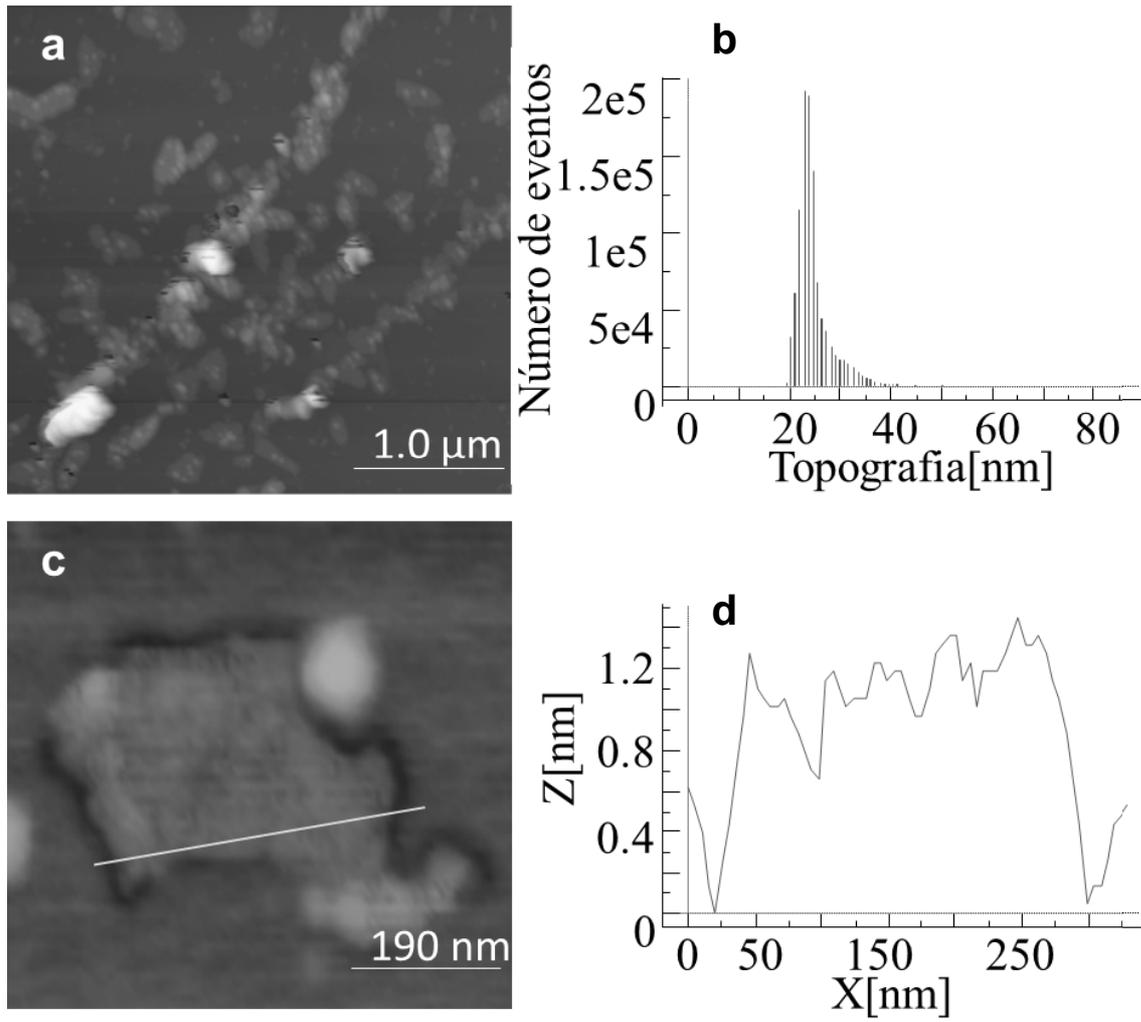


Fig. 2.

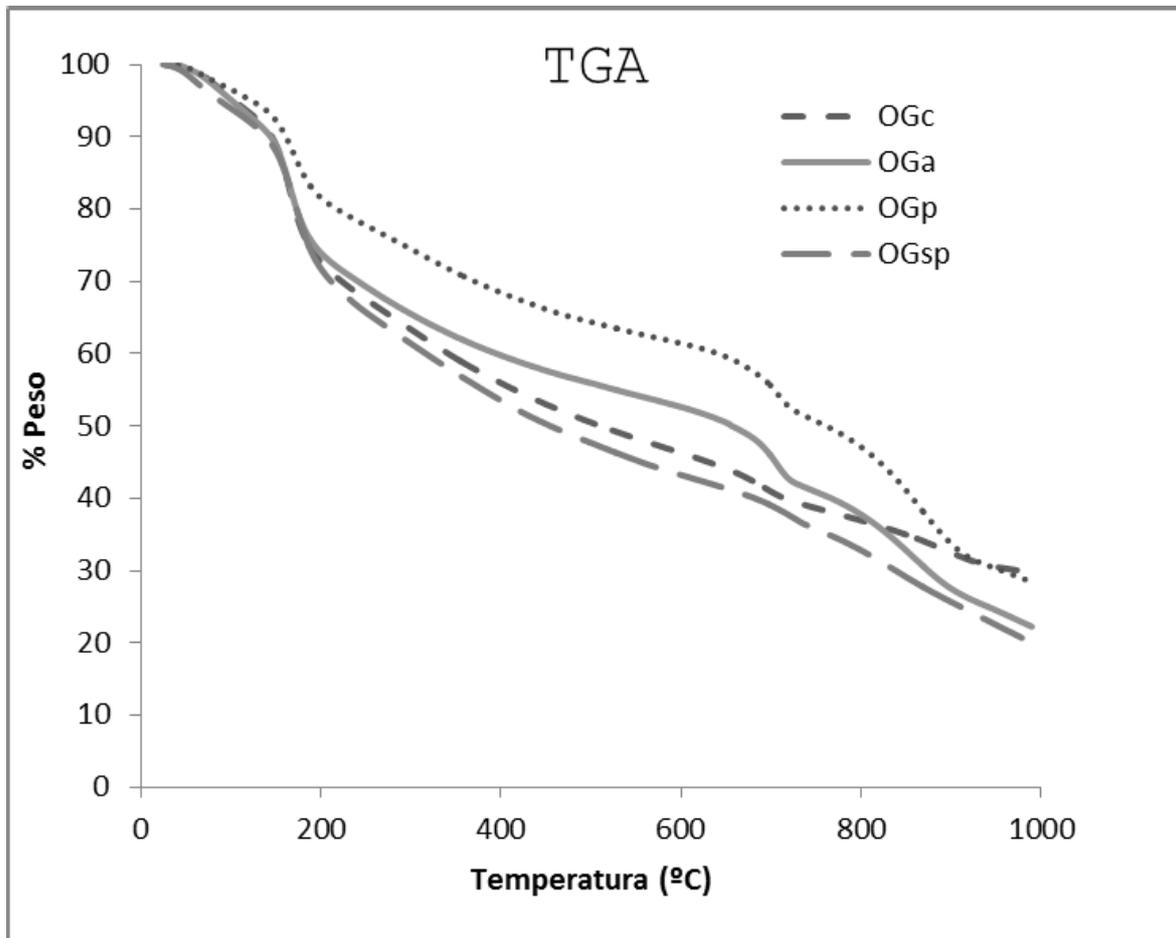


Fig. 3.

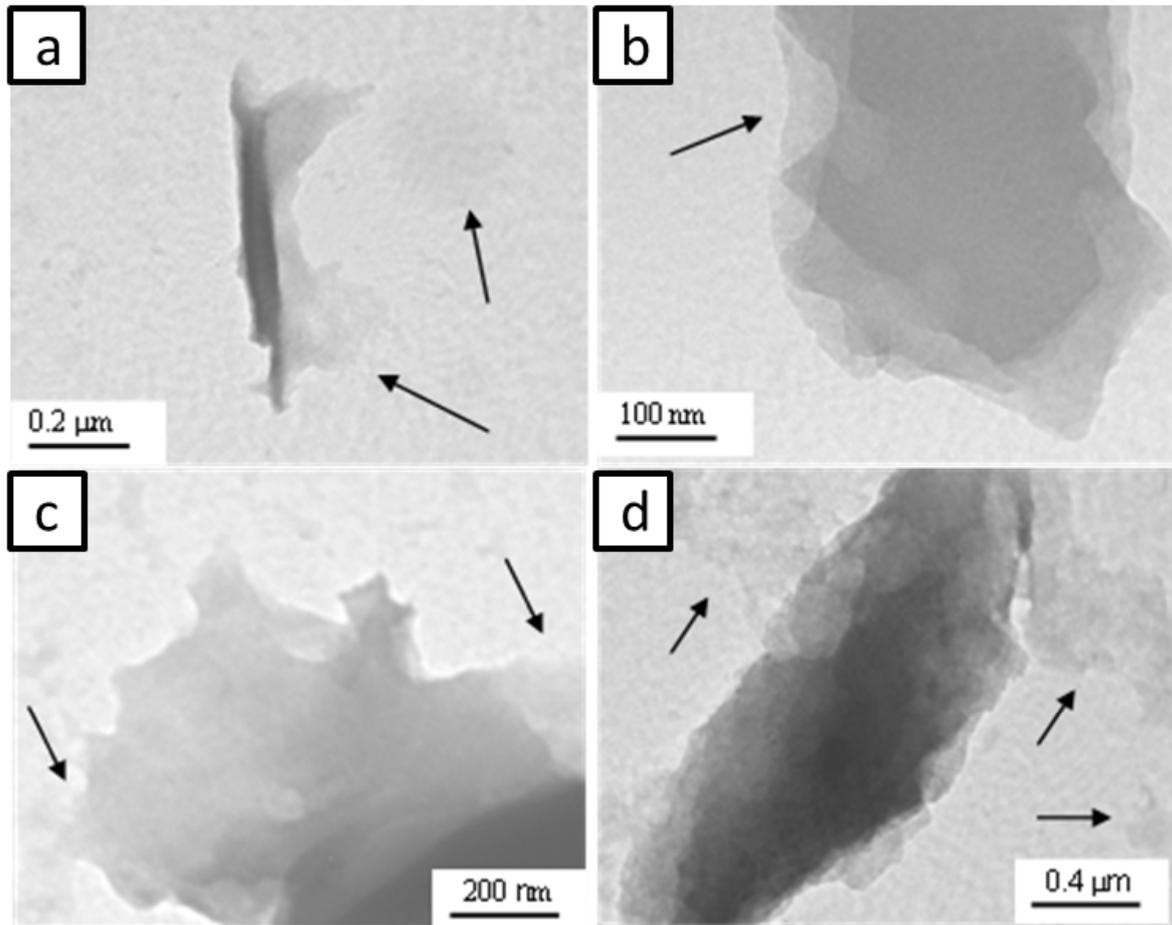


Fig. 4.

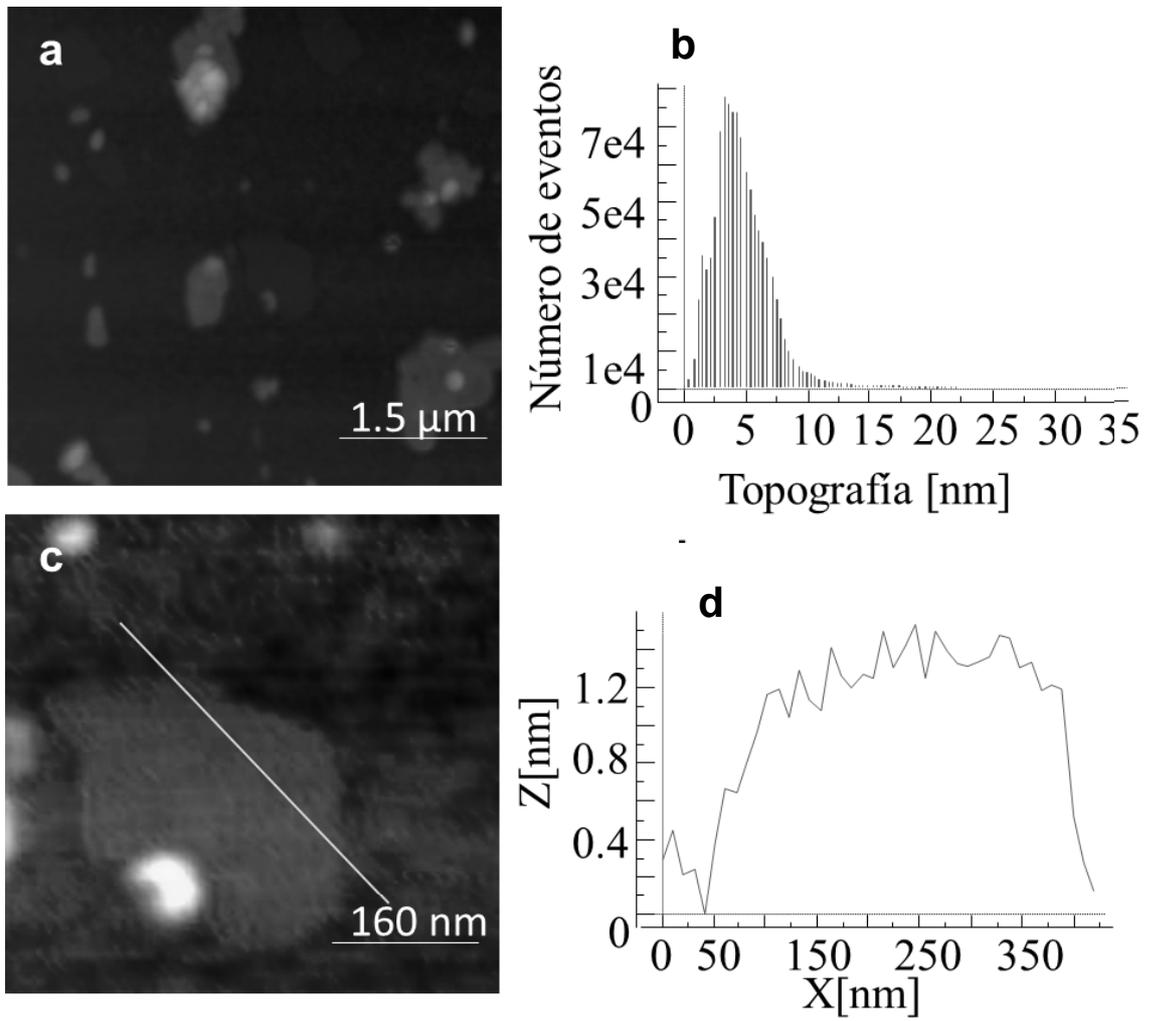


Fig. 5.

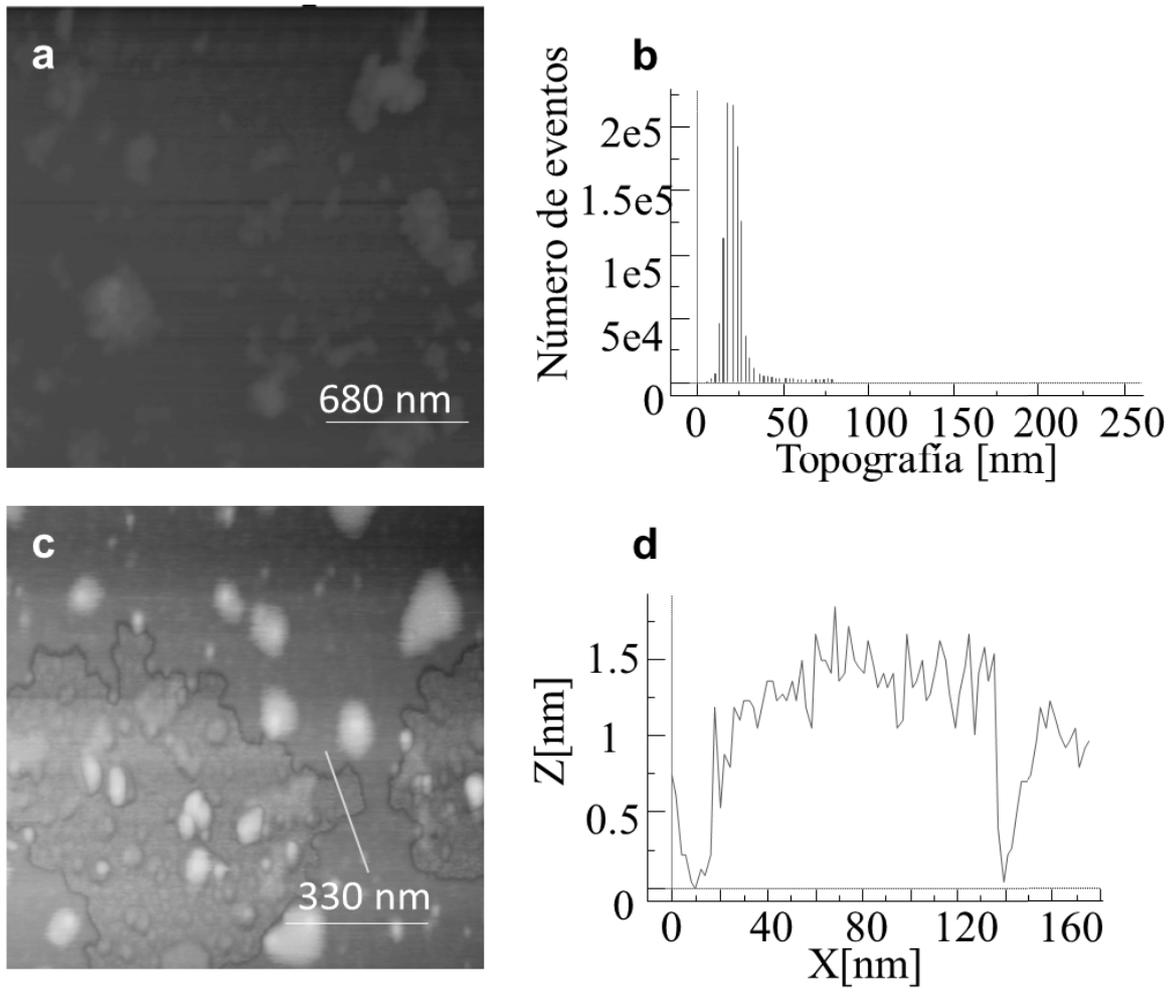


Fig. 6.

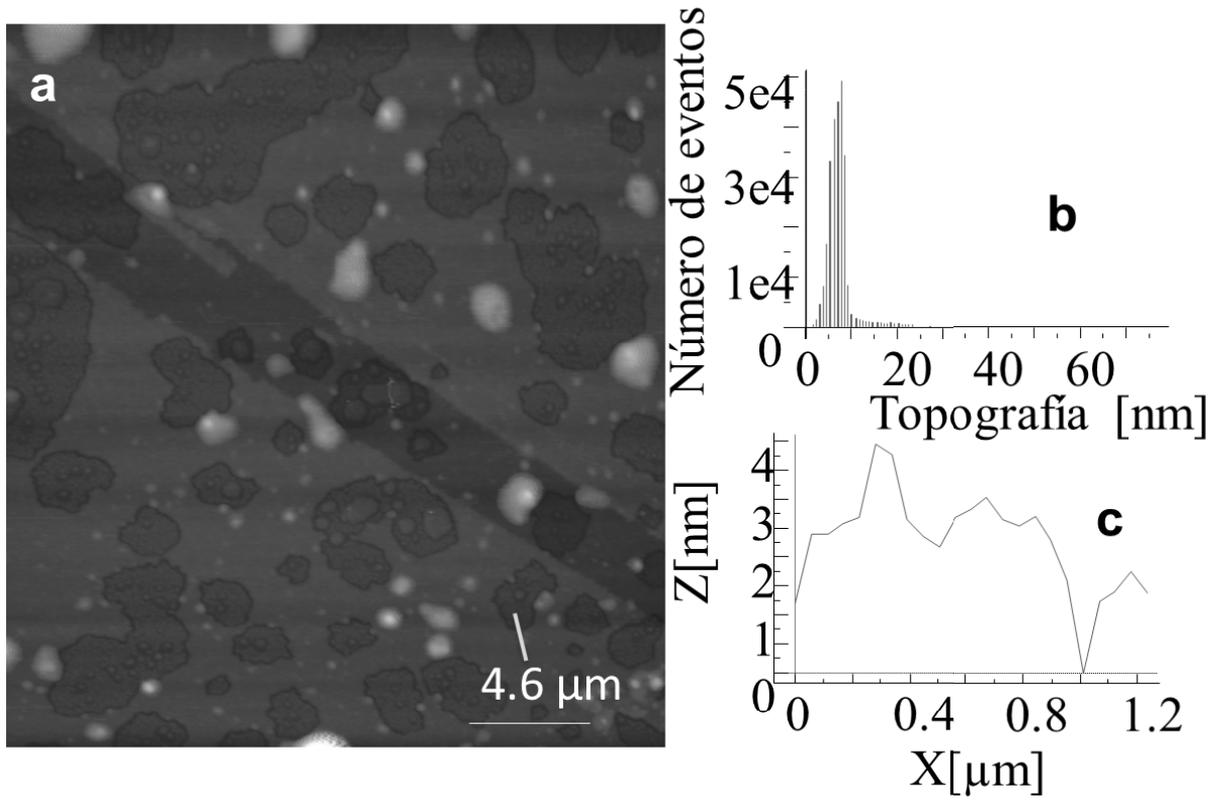


Fig. 7.

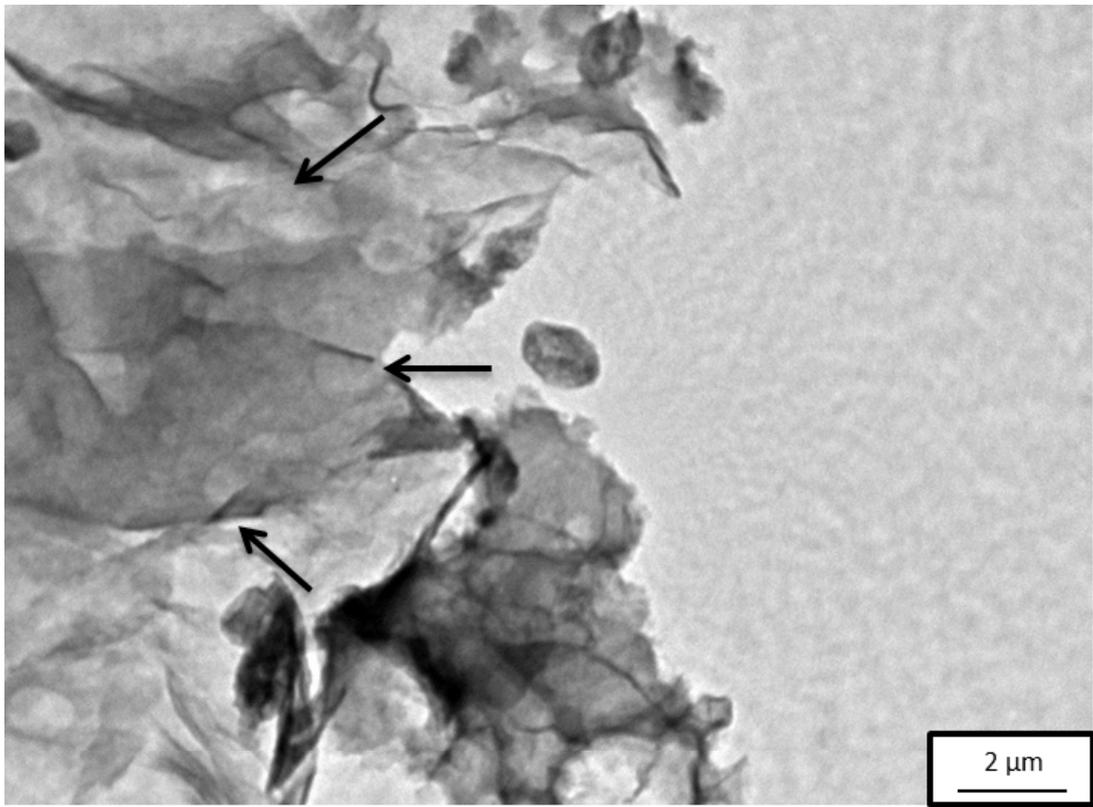


Fig. 8.



- ②① N.º solicitud: 201330348
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.03.2013
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B31/02** (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ZHOU, Quan, et al. Graphene sheets from graphitized anthracite coal: preparation, decoration, and application. Energy & Fuels, 2012, vol. 26, no 8, p. 5186-5192; apartado 2.	1-25
A	PEI, Songfeng; CHENG, Hui-Ming. The reduction of graphene oxide. Carbon, 2012, vol. 50, no 9, p. 3210-3228; apartados 2,4.	1-25
A	CAI, Minzhen, et al. Methods of graphite exfoliation. Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, no 48, p. 24992-25002; apartado 3.	1-25

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
12.09.2014

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

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, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.09.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-25	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-25	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ZHOU, Quan, et al. Energy & Fuels, 2012, vol. 26, no 8, p. 5186-5192.	2012
D02	PEI, Songfeng; CHENG, Hui-Ming. Carbon, vol. 50, no 9, p. 3210-3228.	2012
D03	CAI, Minzhen, et al. Journal of Materials Chemistry, vol. 22, no 48, p. 24992-25002.	2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un método de obtención de grafeno a partir de un material pregrafítico distinto del grafito y su separación laminar a una temperatura inferior a 1500°C.

El documento D01 describe la obtención de láminas de grafeno a partir de antracita como material pregrafítico. Dicha obtención comprende el tratamiento del carbón con ácido fluorhídrico y clorhídrico, su calentamiento a 50°C durante 4h y su grafitización catalítica en presencia de $Fe_2(SO_4)_3$ a 2400°C.

En el documento D02 se recogen los distintos métodos de reducción del óxido de grafeno a partir de grafito. Dicho óxido, se obtiene mediante oxidación del grafito con ácido sulfúrico concentrado, nitrato sódico y permanganato potásico. En la reducción térmica se utilizan temperaturas comprendidas entre 900°C-1100°C (apartados 2, 4).

En el documento D03 se divulgan los distintos métodos de exfoliación del grafito. En concreto, se describe una exfoliación rápida a 900°C a partir de grafito natural intercalado con ácido sulfúrico concentrado y peróxido de hidrógeno. El grafito expandido resultante, tras el tratamiento térmico, se somete a un proceso de re-intercalación y se re-exfoliación seguido de un tratamiento con ultrasonidos y centrifugación (apartado 3).

Ninguno de los documentos D01-D03, ni cualquier combinación relevante de los mismos, divulga un método de obtención de grafeno por separación laminar a partir de un material distinto de grafito en el que la etapa de grafitización previa se lleve a cabo temperaturas inferiores a 1500°C.

Además, no sería obvio para un experto en la materia dicho procedimiento a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-25 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.