



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 470**

51 Int. Cl.:
C01B 31/02 (2006.01)
H01F 1/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05751020 .8**
96 Fecha de presentación : **15.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1765729**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Proceso para la preparación de materiales gráficos magnéticos y materiales obtenidos.**

30 Prioridad: **16.06.2004 BR 0402338**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2009

73 Titular/es: **Universidade Federal de Sao Carlos
Caixa Postal 147
Rodovia Washington Luis, Km. 235
13565-905 Sao Carlos - SP, BR
Universidad de la República**

72 Inventor/es: **Araújo Moreira, Fernando, Manuel;
Pardo Minetti, Helena y
Momburu Rodríguez, Álvaro, Washington**

74 Agente: **Manresa Val, Manuel**

ES 2 320 470 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

Proceso para la preparación de materiales grafiticos magnéticos y materiales obtenidos.

5 La presente invención se refiere al campo de los materiales magnéticos grafiticos, más específicamente, a procesos de preparación de materiales nanoestructurales a partir de grafito comercial puro y de óxidos de metales de transición en una atmósfera inerte o al vacío, y mediante calentamiento.

Antecedentes de la invención

10 Los materiales carbonosos nanoestructurales se han convertido en un foco de atención de la investigación debido a sus aplicaciones comerciales potenciales y a la novedad de sus propiedades físicas. La posibilidad de conseguir unas propiedades de interés en muestras macroscópicas de carbono, tales como propiedades magnéticas de larga duración a temperatura ambiente, permiten un gran número de aplicaciones.

15 Estos materiales se pueden utilizar en la formación de imágenes magnéticas en medicina, o por otra parte en aplicaciones en nanotecnología, comunicaciones, electrónica, detectores, incluso biodetectores, catálisis, o en la separación de materiales magnéticos. No obstante, durante muchos años fue difícil creer en la existencia de materiales de carbono puro que pudieran presentar este tipo de propiedades.

20 Los procesos actuales que permiten la obtención de cantidades microscópicas de carbono magnético utilizan técnicas nucleares (bombardeo de protones) o condiciones extremas de presión y temperatura que los hacen irrealizables desde el punto de vista económico. Además no producen unos materiales con un comportamiento ferromagnético aplicable cuando se comparan con la señal magnética de fondo (que en general es muy diamagnética).

25 A pesar de los esfuerzos para conseguir magnetismo en materiales orgánicos, muy pocos sistemas han demostrado tener esta propiedad. En los últimos años, con el descubrimiento de nuevas formas alotrópicas de carbono, este campo de investigación se ha revisado mediante el descubrimiento de ferromagnetismo en la sal de transferencia de cargas [TDAE]-C₆₀ y en el fullereno polimerizado, tal como lo citan P. M. Allemand y otros, *Science* 253, 301 (1991), T. Makarova y otros, *Nature* 413, 716 (2001) y R. A. Wood y otros, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, L385 (2002).

30 Además, algunos documentos demuestran la existencia de bucles de magnetización de tipo ferromagnético en grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), tal como citan Y. Kopelevich, J. H. S. Torres, S. Moethlecke, *J. Low Temp. Phys.* 119, 691 (2000) y P. Esquinazi y otros, *Phys. Rev. B* 66, 24429 (2002).

35 Recientemente, dos documentos importantes han demostrado de una forma sin ambigüedades, que es posible la existencia de ferromagnetismo en el carbono puro. Uno de estos documentos, de P. Turek *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 180, 327 (1991) describe la inducción de una ordenación magnética mediante la irradiación de protones en el HOPG. Este material presenta una ordenación magnética estable a temperatura ambiente.

40 Otro documento describe la síntesis de una nueva forma alotrópica de carbono, una nanoespuma formada totalmente por carbono, que presenta un comportamiento de tipo ferromagnético hasta 90K, con una curva de histéresis estrecha y una saturación magnética alta, véase A. V. Rode, E. G. Gamaly, A. G. Christy, J. G. Fitz Gerald, S. T. Hyde, R. G. Elliman, B. Luther-Davies, A. I. Veinger, J. Androulakis, J. Giapintzakis, *Nature* (2004). Este material se preparó mediante ablación de carbono vítreo en atmósfera de argón, con un láser de alta repetición y de alta potencia.

45 Asimismo, la patente US 6.312.768 trata este tema describiendo un procedimiento para depositar películas delgadas de nanoestructuras amorfas y cristalinas basándose en la deposición de impulsos láseres ultrarrápidos. El artículo de P. Esquinazi *et al.* (*Carbon*, 42, 1213 (2004)), describe un procedimiento para inducir ferromagnetismo mediante irradiación proTon en grafito puro pirolítico.

50 No obstante, a pesar de los progresos actuales, sigue existiendo la necesidad de un proceso para preparar materiales magnéticos grafiticos en cualquier cantidad, con unas propiedades magnéticas de larga duración a temperatura ambiente, estando preparados dichos materiales a partir de grafito y óxidos de metales de transición, ambos en polvo y en unas condiciones de reacción que permiten obtener el producto pretendido. Dicho proceso y el producto grafitico asociado se describen y se reivindican en la presente solicitud.

Resumen de la invención

60 Hablando en un sentido amplio, la presente invención trata de un proceso para la preparación de materiales grafiticos magnéticos a partir de grafito puro, comprendiendo dicho proceso:

65 a) disponer un reactor con un primer recipiente que contiene grafito puro y un segundo recipiente que contiene uno o varios óxidos de metales de transición, estando el grafito y el(los) óxido(s) finamente divididos, estando colocados los recipientes en estrecha proximidad física, siendo la proporción en volumen del grafito con respecto al (a los) óxido(s) de metales de transición, aproximadamente de 1:1, estando el sistema de reacción cerrado bajo presión con valores comprendidos desde alto vacío (10⁻⁷ torr) hasta 10 atmósferas de

ES 2 320 470 T3

un gas inerte, y mantenido a temperaturas comprendidas entre la temperatura de inicio de la reacción y la temperatura de fusión del (de los) óxido(s) de metales de transición, durante 6 a 36 horas, con lo que:

- 5 i) el óxido del metal de transición, al descomponerse por la acción de la temperatura, genera una proporción de oxígeno en forma de gas suficiente para producir el ataque oxidante del grafito y generar poros en el mismo; y
- 10 ii) se reduce el óxido del metal de transición en su mayor parte hasta el estado de oxidación nula, mientras que al final del proceso el material carbonoso presenta dos zonas, la zona superior que está constituida por el producto pretendido, con una estructura porosa con racimos, apilamientos y bordes de grafenos al descubierto;
- 15 b) al final del tiempo de reacción deseado se recupera el material grafitico con propiedades magnéticas de larga duración a temperatura ambiente.

De este modo, la presente invención prevé un proceso para la obtención de materiales magnéticos grafiticos a temperatura ambiente, a partir de grafito puro y uno o varios óxidos de metales de transición, estando dichos óxidos combinados en cualquier proporción, siempre que el grafito esté en exceso estequiométrico.

20 La presente invención prevé asimismo un proceso para la obtención de materiales magnéticos grafiticos, siendo detectable el magnetismo a temperatura ambiente, por ejemplo, mediante atracción con un imán permanente.

La presente invención prevé asimismo un proceso para la obtención de materiales magnéticos grafiticos a temperatura ambiente, siendo dicho proceso accesible a la producción comercial, sin equipos o técnicas excesivamente sofisticados, requiriendo los objetivos de la presente invención solamente reactores normales tales como hornos a 1.200°C.

La presente invención prevé asimismo un material basado únicamente en carbono, capaz de presentar dichas propiedades magnéticas a temperatura ambiente.

30 La presente invención prevé además un material grafitico magnético estable, es decir, un material que mantiene sus propiedades durante un tiempo prolongado, por lo menos durante unas semanas.

La presente invención prevé además un material magnético grafitico en el que las propiedades requeridas son consecuencia de las características topográficas introducidas en el grafito original.

Breve descripción de los dibujos

40 La Figura 1 muestra un esquema del reactor utilizado en el proceso de la presente invención.

La Figura 2 muestra una imagen MFM-2D y la correspondiente imagen 3D, siendo el área total fotografiada de unas $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, y en la que la anchura de cada pista magnética es aproximadamente de 1 micrómetro.

45 La Figura 3 muestra una imagen al microscopio electrónico de barrido (SEM) del material magnético grafitico obtenido mediante el proceso de la invención.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la curva de magnetización con respecto a la temperatura (SQUID), comparando el comportamiento magnético del material antes y después del proceso, para un campo magnético exterior aplicado de 0,01 T (1.000 Oe).

50 La Figura 5 es un gráfico que muestra un detalle de la curva de magnetización con respecto a la temperatura (SQUID), para un campo magnético exterior aplicado de 0,01 T (1.000 Oe) que muestra la calidad magnética del producto obtenido mediante el proceso de la presente invención. El inserto muestra un detalle de la curva del inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, y la determinación de la temperatura Curie (T_c) aproximadamente en 200 K.

La Figura 6 es un gráfico que muestra la curva de magnetización (SQUID) con respecto a un campo magnético exterior, mostrando el comportamiento típico de un imán ferroso exhibido por la muestra tratada en $T = 200\ \text{K}$.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

65 Por consiguiente, el presente proceso de obtención de un material grafitico que tiene propiedades magnéticas de larga duración a temperatura ambiente es básicamente un ataque oxidante del grafito puro, originado a partir de una proporción de oxígeno procedente de la descomposición, a una temperatura comprendida entre la del inicio de la reacción a unos 600°C y la temperatura de fusión del óxido o de la mezcla de óxidos de metales de transición en un sistema cerrado y en presencia de un gas inerte de transferencia.

ES 2 320 470 T3

Alternativamente, la proporción de oxígeno puede estar originada a partir de oxígeno en forma de gas, en cantidades equivalentes a las obtenidas de la descomposición del óxido o de la mezcla de óxidos de los metales de transición.

5 El grafito puro es útil para el presente proceso, y se encuentra disponible comercialmente. Con el objeto de facilitar el contacto del grafito con el gas oxidante obtenido de la descomposición del óxido de metal de transición, se utiliza grafito puro en polvo que se mantiene en un recipiente en el interior de un reactor en un sistema cerrado, tal como se detallará más adelante. Habitualmente y, a título de ejemplo, la utilización de grafito con una granulometría inferior a 0,1 milímetro funciona de manera adecuada.

10 Todas las formas de grafito puro son útiles para el proceso, tales como por ejemplo, grafito pirolítico, grafito puro en polvo, o cualquier otra variedad o forma de presentación del grafito.

15 Los óxidos de los metales de transición útiles para el proceso de la presente invención son un óxido metálico del grupo VII tal como Fe, Co y Ni; metales del grupo IB tales como Cu y de los grupos IIB, tales como Zn; metales del grupo IIIB tales como Sc; metales del grupo IVB tales como Ti y del grupo VB tales como V; metales del grupo VIB tales como Cr. Un óxido de un metal de transición preferente para los objetivos de la invención es el óxido cúprico (CuO) tanto puro como combinado con otros óxidos en cualquier proporción.

20 El óxido del metal de transición se utiliza asimismo en forma de polvo. El óxido o las mezclas del mismo se colocan en el recipiente sin necesidad de tomar precauciones con respecto a su compactación. Dado que la reacción se realiza en fase vapor, el óxido utilizado debe tener suficiente pureza para garantizar que los componentes contaminantes no se volatilizan, siendo éste el único requisito. Los óxidos de la pureza habitual utilizados en los laboratorios funcionan correctamente.

25 Se consiguen unos buenos resultados cuando se utiliza una mezcla de grafito con otros elementos para la reacción. A título de ejemplo, la mezcla de grafito con hasta un 10% en peso aproximadamente de boro produce los resultados magnéticos pretendidos.

30 Según los principios de la presente invención, la proporción de grafito debe ser estequiométricamente bastante más elevada que la del óxido del metal de transición. No obstante, si se considera en volumen, los volúmenes del polvo del óxido del metal de transición y del polvo de grafito puro, pueden estar en la proporción de 1:1 o muy próxima a la misma para obtener los mejores resultados.

35 Los recipientes o el crisol de fundición utilizados, tanto para el grafito como para el óxido de metal y el tubo del horno, están fabricados en alúmina, sin que estén limitados a este material. Cualquier material que soporte las temperaturas del proceso puede resultar adecuado.

40 En una forma de realización preferida, los recipientes tienen aproximadamente 8 cm de longitud y 1 cm de ancho y alto, el tubo del horno tiene 2,5 cm de diámetro y 96 cm de longitud. Estas dimensiones se prefieren para aplicaciones a escala de banco de trabajo, pudiendo ser diferentes los valores y la proporción entre ellos a escala piloto o a escala industrial.

45 La atmósfera del sistema cerrado puede estar compuesta por un gas inerte utilizado como ayuda para la transferencia, que se puede encontrar a unas presiones de hasta 10 atmósferas, o de otro modo, al vacío. Un gas inerte típico es el nitrógeno o el argón, de un grado razonable de pureza, por ejemplo del 99,9%. No se precisan recomendaciones especiales para este gas, aparte de las características comerciales habituales.

50 Durante la reacción se realiza el vacío con el objeto de ayudar a desplazar el equilibrio de la reacción hacia los productos. El nivel de vacío útil para la reacción está comprendido entre el vacío de bomba mecánica (entre 10^{-2} y 10^{-3} tor) y el vacío elevado (10^{-7} tor).

55 La gama de temperaturas a las que tiene lugar la reacción está comprendida entre 600°C (una gama en la que se inicia la reacción de oxidación) y, por ejemplo, la temperatura de fusión del óxido del metal de transición escogido (o de la mezcla de óxidos de los metales de transición), o de este metal en el estado de oxidación nula. Típicamente, en el caso del óxido cúprico, se ha demostrado que 1.200°C es una temperatura muy adecuada.

La reacción entre el grafito y el óxido del metal de transición se produce durante unas horas, entre 6 y 36 horas, con un margen preferente de entre 14 y 24 horas.

60 El proceso de la presente invención para la preparación de un material gráfitico magnético puede realizarse en hornadas, tal como se ha descrito anteriormente, o alternativamente de un modo continuo. De esta forma, puede utilizarse cualquier tipo de reactor/horno capaz de soportar unas temperaturas elevadas.

65 Según el proceso propuesto, el grafito original y los óxidos del metal de transición que están en recipientes separados, al final de la reacción los metales de transición quedan completamente o en gran parte reducidos a su estado de oxidación nula. Para unos mejores resultados, los recipientes que contienen grafito y, por lo menos un óxido del metal de transición, están muy próximos entre sí en el interior del reactor donde tiene lugar la reacción para formar grafito

ES 2 320 470 T3

magnético. Según la presente invención, la proximidad entre los recipientes que contienen los elementos reactivos, varía desde 0 a 100 mm, más preferentemente de 30 a 50 mm, e incluso más preferentemente de 5 a 15 mm.

En el recipiente donde había originalmente grafito puro, se obtiene material carbonoso y en él es posible identificar claramente dos zonas. El material de la zona superior tiene un aspecto amorfo, de color opaco, y el de la zona inferior tiene un aspecto cristalino.

El material de la presente invención que tiene propiedades magnéticas a temperatura ambiente es el de la zona superior, que estudiado mediante con microscopio electrónico de barrido (SEM) y mediante microscopio de fuerza magnética (MFM), tiene una estructura compleja con poros, racimos, apilamientos y bordes de grafenos al descubierto. Por el contrario, el material de la zona inferior no tiene un comportamiento magnético a temperatura ambiente. Es importante separar las fases magnética y no magnética con el objeto de conseguir un material más puro y concentrado, que puede realizarse con cuidado debido al aspecto físico claramente diferenciado de ambas fases, o también con la ayuda de un imán.

Además de la simple detección del magnetismo a temperatura ambiente mediante la utilización de un imán corriente, el microscopio de fuerza magnética (MFM) ha demostrado asimismo que existe un comportamiento magnético en el material de la zona superior, mostrando de este modo el importante papel que desempeñan las características topográficas descritas para proporcionar estas propiedades. Las mediciones magnéticas confirman este comportamiento magnético intenso que presenta el material obtenido mediante el proceso de la presente invención.

Sin estar vinculado a ninguna teoría particular, el comportamiento exhibido por el producto magnético de la reacción puede ser atribuido a la interacción de las órbitas sp^3 y sp^2 y a la posición de los haces de electrones que se desplazaron anteriormente en las órbitas π de los grafenos. Estos electrones están obligados a adoptar una posición alcanzando el momento magnético debido a las variaciones microestructurales introducidas mediante este procedimiento. Estos electrones pueden formar unas órbitas situadas alrededor de los defectos creados. Si debido a la disposición relativa en el espacio, entre el material, muchas órbitas situadas no se anulan entre sí, sino más bien se suman, pueden producir un momento magnético macroscópico que es capaz de producir el efecto descrito y reivindicado en la presente solicitud.

La fotografía realizada mediante SEM mostrada en la Figura 3, representa claramente la propagación de los poros a través de las diferentes láminas de grafito, lo que concuerda con esta explicación. Dicho de otro modo, la idea es que si tenemos poros que atraviesan varios grafenos consecutivos, el haz de los electrones π que están situados en los poros, generan unos momentos magnéticos en forma de espiras una encima de otra en forma de un solenoide que superpone sus efectos y produce un momento magnético macroscópico neto no nulo.

La influencia de los metales en la existencia de este magnetismo se ha excluido mediante el análisis por fluoroscopia de rayos X y mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS), acoplada a un microscopio electrónico de barrido. Estos estudios se realizan en el grafito original sin procesar y en el grafito modificado, y no se ha notado ninguna diferencia entre los resultados.

El grafito magnético a temperatura ambiente, producido mediante el presente proceso, se caracteriza por tener una microestructura compleja constituida por poros que pasan a través de diversas láminas de grafito, con unos diámetros que varían desde unos pocos nanómetros hasta más de $1 \mu\text{m}$ y con formas nano y microestructuradas con el aspecto de racimos o apilamientos. La estructura del grafito obtenido puede verse en la Figura 2.

A continuación se describirá la presente invención haciendo referencia a las Figuras adjuntas.

La Figura 1 es un diagrama simplificado del reactor utilizado en el proceso de la invención.

Básicamente, el reactor (1) es un sistema cerrado, en forma de un reloj de arena, calentado mediante un manguito (4) o mediante cualquier dispositivo capaz de suministrar temperaturas entre 600°C y la temperatura de fusión del óxido del metal de transición (o de la mezcla de óxidos). En el interior del reactor (1) se coloca un primer recipiente (2) que contiene el(los) óxido(s) de metal de transición descritos anteriormente y muy próximo al primer recipiente (2) se coloca un segundo recipiente (3) que contiene grafito puro comercial en polvo, en una proporción en volumen en los recipientes primero y segundo (2) y (3) de 1:1. A través de una entrada (5) se inyecta un gas inerte de transferencia, por ejemplo, nitrógeno. A través de la salida (6) se realiza el vacío en el sistema, que puede variar desde valores obtenidos mediante una bomba mecánica (habitualmente 10^{-2} a 10^{-3} torr) a alto vacío (10^{-7} torr).

Cuando el sistema alcanza unas temperaturas adecuadas para generar oxígeno en forma de gas a partir del óxido u óxidos del metal de transición, contenidos en el primer recipiente (2), se inicia la oxidación del material grafito contenido en el segundo recipiente (3) y, en consecuencia, asimismo el proceso de la formación de poros en el grafito. Dado que la reacción tiene lugar durante 6 a 36 horas, con un periodo de tiempo preferido de 14 a 24 horas, la generación de poros en el grafito en polvo puede producir incluso materiales esponjosos, si se pretende de este modo.

Al final de la reacción el material grafito de la parte superior del segundo recipiente (3) queda recubierto como el producto de la reacción, presentando propiedades magnéticas de larga duración a temperatura ambiente.

ES 2 320 470 T3

El rendimiento en material grafitico magnético producido varía de 1/10 a 1/20 (en volumen) del grafito colocado originalmente en el segundo recipiente (3); en peso, y a título de ejemplo, una reacción iniciada con 5 gramos de grafito produce aproximadamente 0,25 gramos de grafito magnético.

5 La Figura 2 muestra una imagen del microscopio de fuerza magnética (MFM) de un grafito de la presente invención. La anchura de cada pista magnética es de 1 micrómetro aproximadamente. La figura permite verificar el grado de estructuración del producto obtenido. Este grado de la estructura permite demostrar que, a temperatura ambiente, la respuesta magnética del material es importante y con unos dominios claramente establecidos.

10 La Figura 3 es una fotografía SEM de un material grafitico de la presente invención. En esta fotografía puede observarse que la degradación de los grafenos que dan origen a los poros mencionados anteriormente se produce sucesivamente en láminas cada vez más interiores, reforzando el efecto descrito y produciendo el efecto magnético reivindicado.

15 La Figura 4 es un gráfico de la curva de magnetización (SQUID) con respecto a la temperatura, comparando el comportamiento magnético del material antes y después del proceso. La Figura 4 permite verificar la modificación magnética aumentada hallada en el material grafitico mediante el tratamiento del proceso propuesto. La modificación conseguida es muy clara y permite la reversión total del comportamiento diamagnético original en bruto del grafito a un comportamiento ferromagnético muy intenso. Esto permite deducir que este tipo de respuesta importante no puede ser atribuido a la presencia de impurezas en la muestra, dado que estas impurezas, si estuvieran presentes, permitirían como máximo observar un magnetismo débil e indeterminado, solamente perceptible restando el fondo diamagnético del grafito en bruto, lo que claramente no sucede en este caso.

20 La Figura 5 es un gráfico que muestra un detalle de la curva de magnetización (SQUID) con respecto a la temperatura, mostrando la calidad magnética del material grafitico obtenido, así como la temperatura de unos 185 K Curie. El comportamiento magnético del material persiste incluso a temperatura ambiente.

25 La Figura 6 es un gráfico que muestra la curva de magnetización (SQUID) con respecto a un campo exterior, mostrando cómo el producto grafitico obtenido mediante el proceso de la presente invención presenta el comportamiento típico de un imán ferroso a la temperatura de $T = 200$ K.

30 La descripción anterior demuestra, por consiguiente, que es posible obtener unas cantidades macroscópicas de un material con propiedades magnéticas de larga duración a temperatura ambiente, a partir de grafito comercial puro y de un óxido de un metal de transición en unas condiciones relativamente moderadas de reacción y con un equipo fácilmente disponible, y que el material obtenido de este modo se puede utilizar en diversas aplicaciones, tales como en la formación de imágenes magnéticas en la ciencia médica, u otras aplicaciones en comunicaciones, electrónica, detectores, incluso biodetectores, catálisis o en la separación de materiales magnéticos.

35 Por consiguiente, la presente invención da a conocer un proceso altamente competitivo para la obtención de carbono magnético que presenta unas propiedades físicas desconocidas hasta el momento.

45

50

55

60

65

ES 2 320 470 T3

REIVINDICACIONES

1. Proceso de preparación de materiales magnéticos grafiticos, **caracterizado** por comprender las etapas de:

- 5
- a) disponer un reactor (1) con un segundo recipiente (3) que contiene grafito y un primer recipiente (2) que contiene por lo menos un óxido de un metal de transición, estando el grafito y por lo menos un óxido, finamente divididos, estando colocados el primero y el segundo recipientes (2, 3) en una estrecha proximidad física, siendo la proporción en volumen del grafito y, por lo menos de un óxido del metal de transición, aproximadamente de 1:1, estando cerrado el sistema de reacción bajo presión, con unos valores que varían desde alto vacío (10^{-7} torr) a 10 atmósferas, en presencia de un gas inerte introducido a través de una entrada (5) y realizado el vacío a través de una salida (6), manteniéndose el reactor a unas temperaturas comprendidas entre la temperatura de inicio de la reacción de aproximadamente 600°C y la temperatura de fusión de por lo menos un metal de transición con la ayuda de unos dispositivos de calentamiento (4) durante 6 a 36 horas, por lo que:
- 10
- 15
- i) el óxido del metal de transición, al descomponerse por la acción de la temperatura, genera una parte de oxígeno en forma de gas suficiente para producir un ataque oxidante en el grafito y para generar poros en el mismo; y
- 20
- ii) se reduce el óxido del metal de transición en su mayor parte, hasta un estado de oxidación nula, mientras que el material carbonoso al final del proceso presenta dos zonas, estando constituida la zona superior por el producto pretendido de estructura porosa, con racimos, apilamientos y bordes de grafenos al descubierto;
- 25
- b) al final del tiempo de reacción pretendido, se recupera el material grafitico con propiedades magnéticas de larga duración.

2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el grafito es grafito comercial puro en polvo.

30 3. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el grafito es pirolítico.

4. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el grafito es cualquier variedad o forma de presentación del grafito.

35 5. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la granulometría del grafito es inferior a 0,1 mm.

6. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el grafito contiene aproximadamente hasta un 10% en peso de boro.

40 7. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los óxidos de metales de transición comprenden metales del grupo VIII, incluyendo Fe, Co y Ni; metales del grupo IB incluyendo Cu y del grupo IIB, incluyendo Zn; metales del grupo IIIB incluyendo Sc; metales del grupo IV13 incluyendo Ti y del grupo VB incluyendo V; metales del grupo VIB incluyendo Cr, tanto puros como combinados en cualquier proporción.

45 8. Proceso según la reivindicación 7, **caracterizado** porque preferentemente el óxido del metal de transición es óxido cúprico, tanto puro como en una mezcla con otros óxidos de metales de transición en cualquier proporción.

9. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tiempo de reacción varía de 14 a 24 horas.

50 10. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** por presentar un rendimiento comprendido entre 1/10 y 1/20 (en volumen) del grafito originariamente colocado en el segundo recipiente (3).

55 11. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material magnético grafitico es recuperado con la ayuda de un imán.

60 12. Material magnético grafitico, obtenido mediante el proceso definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** por tener microestructuras complejas constituidas por poros que pasan a través de varias láminas de grafito, con diámetros que varían desde unos pocos nanómetros a más de 1 μm , y formas nanoestructuradas y microestructuradas con aspecto de racimos o apilamientos.

13. Material magnético grafitico según la reivindicación 12, **caracterizado** por presentar propiedades magnéticas a temperatura ambiente que persisten un período de tiempo prolongado.

65 14. Material magnético grafitico, según la reivindicación 12, **caracterizado** por utilizarse en imágenes magnéticas en la ciencia médica, en nanotecnología, comunicaciones, electrónica, detectores, biodetectores, catálisis, o en la separación de materiales magnéticos.

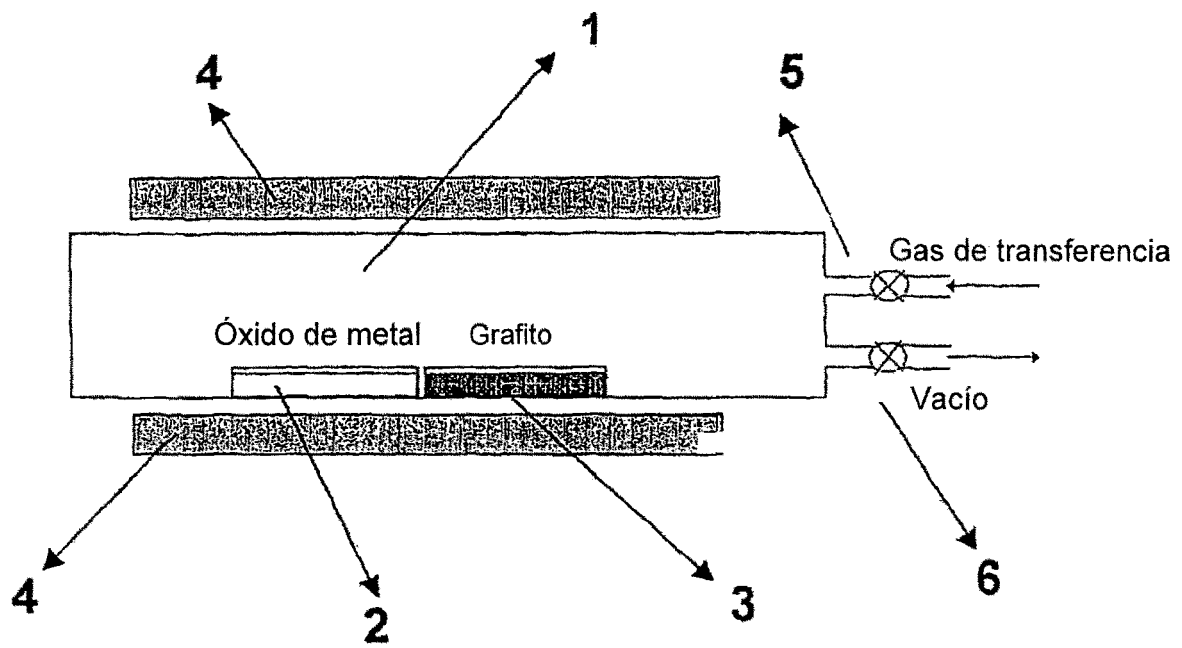


Figura 1

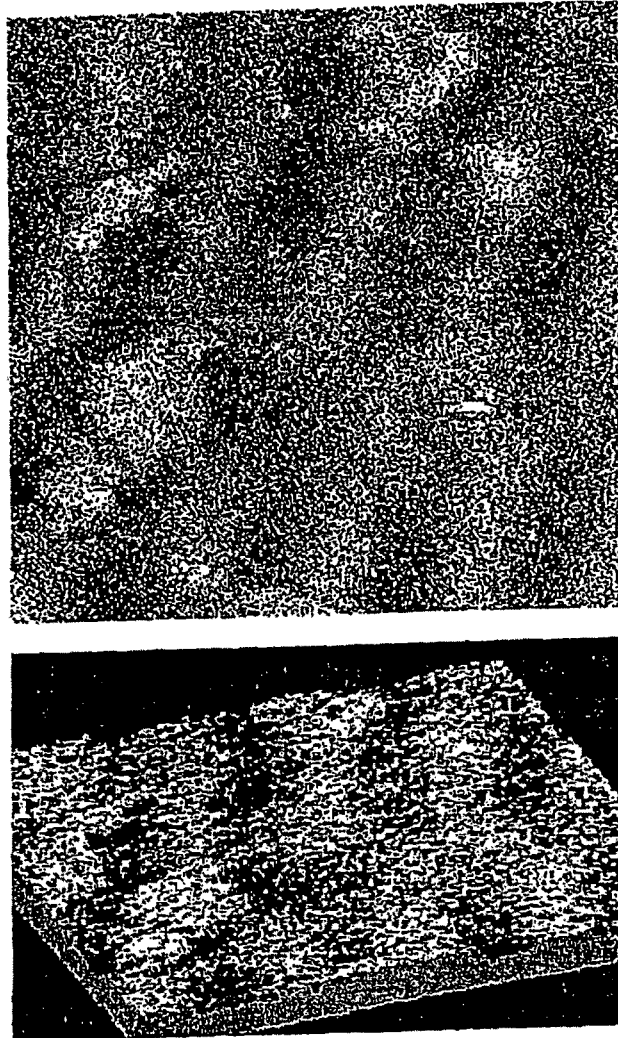


Figura 2

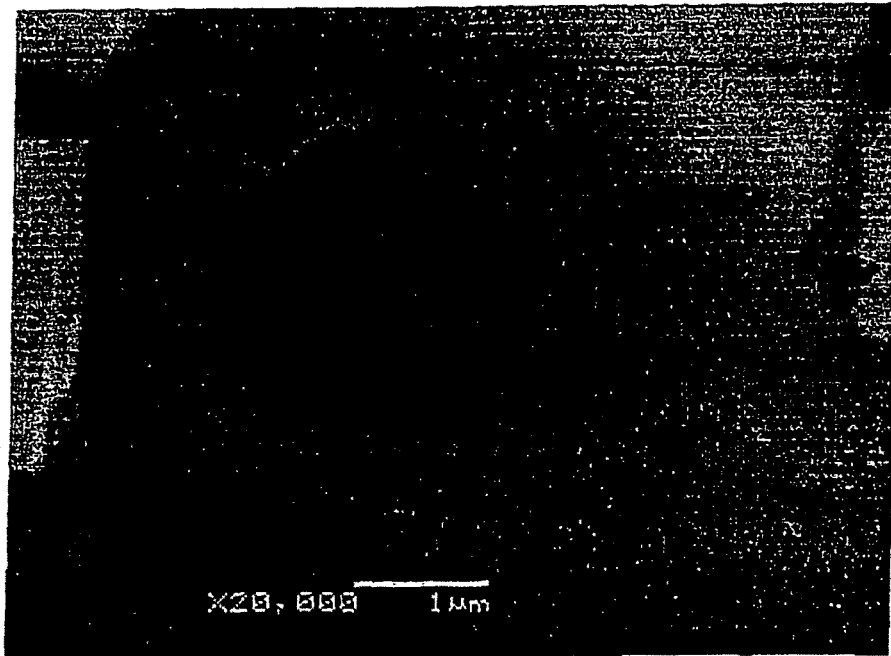


Figura 3

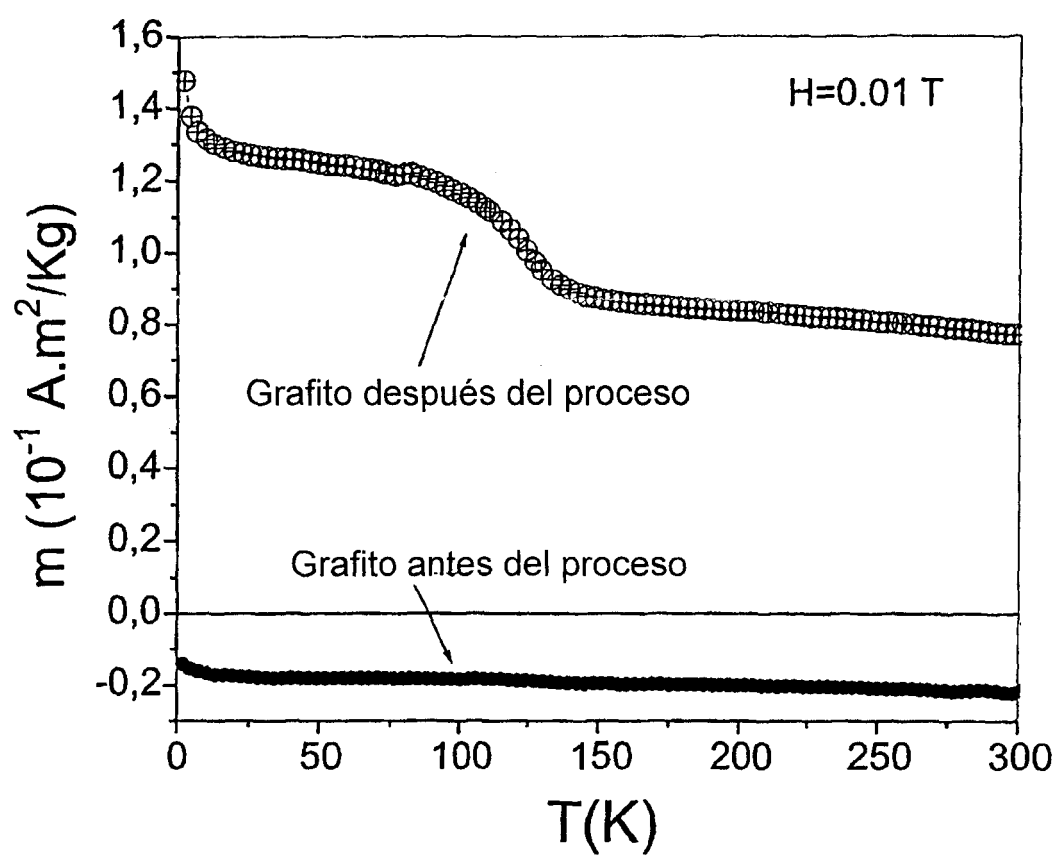


Figura 4

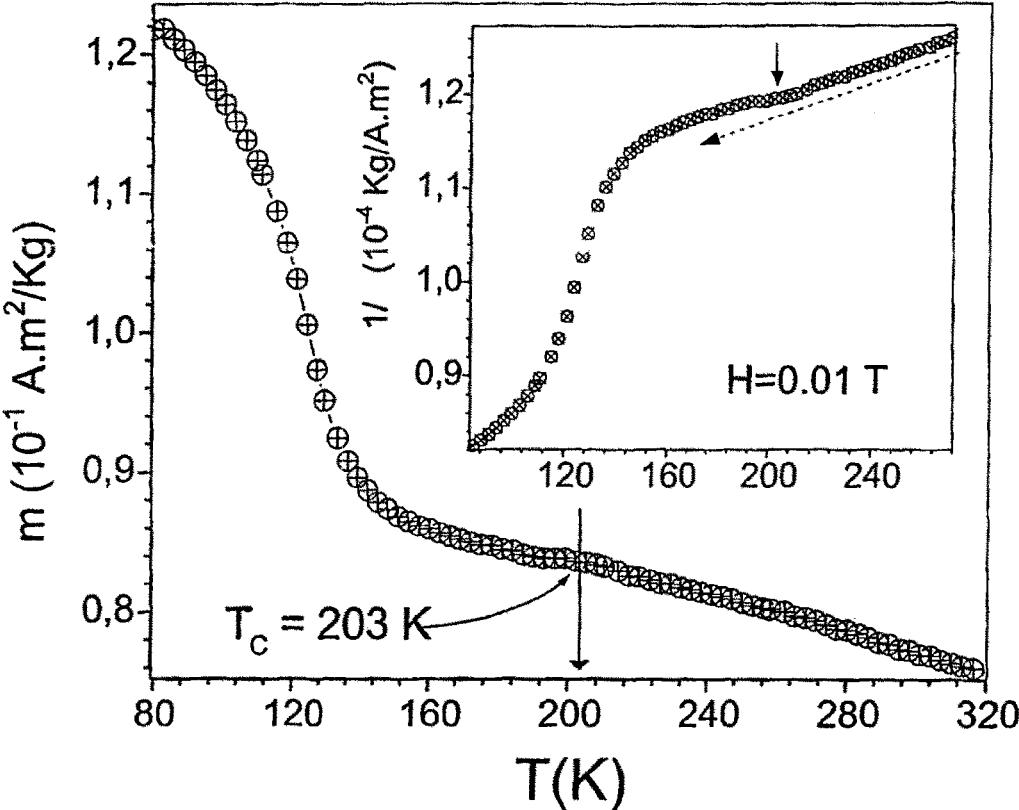


Figura 5

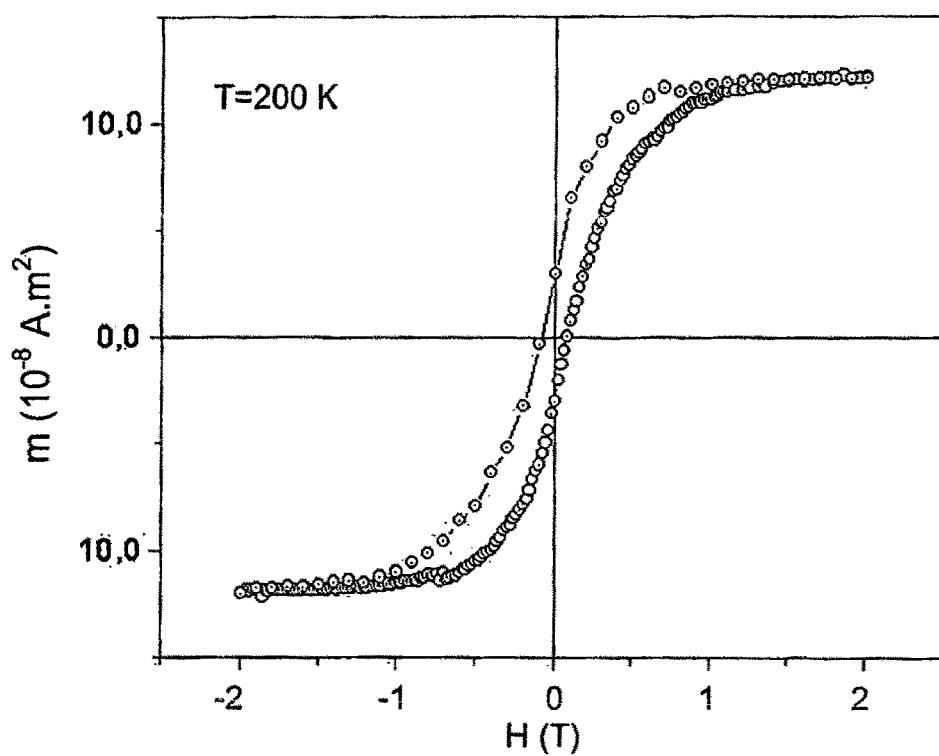


Figura 6