

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
2 de octubre de 2014 (02.10.2014) WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/154911 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 31/04 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/000260
- (22) Fecha de presentación internacional:
21 de noviembre de 2013 (21.11.2013)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201201166
21 de noviembre de 2012 (21.11.2012) ES
- (71) Solicitante: ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A. [ES/ES]; Campus Palmas Altas, C/ Energía Solar, 1, E-41014 Sevilla (ES).
- (72) Inventores: PRIMO ARNAU, Ana María; Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar, 1, E-41014 Sevilla (ES). GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo; Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar, 1, E-41014 Sevilla (ES). SÁNCHEZ CORTEZÓN, Emilio; Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar, 1, E-41014 Sevilla (ES). DELGADO SÁNCHEZ, José María; Campus Palmas Altas, Calle Energía Solar, 1, E-41014 Sevilla (ES).
- (74) Mandatario: GARCIA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María; Vitruvio, 23, E-28006 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING SOLID GRAPHENE SAMPLES OR SUSPENSIONS

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES O MUESTRAS SÓLIDAS DE GRAFENO

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining solid samples or suspensions of graphene optionally doped with heteroatoms from synthetic or natural polymers, which are subjected to pyrolysis in a furnace without oxygen at temperatures of between 400 and 1200 °C and subsequently to liquid-phase exfoliation step. The polymers used are preferably polysaccharides, such as chitosan, alginate and alginic acid, which can be optionally doped with any heteroatom. The invention is intended primarily for use in microelectronics and photovoltaic devices in which graphene sheets are very useful. In addition, the graphene prepared can be used as an additive for polymers and ceramic materials.

(57) Resumen: Procedimiento para la obtención de suspensiones o muestras sólidas de grafeno dopado o no con heteroátomos a partir de polímeros naturales o sintéticos, los cuales se someten a una etapa de pirólisis en horno en ausencia de oxígeno a temperaturas entre 400 y 1200 °C y a una posterior exfoliación en una fase líquida. Los polímeros utilizados preferiblemente son polisacáridos como el quitosán, alginato y ácido algínico, pudiendo éstos estar dopados con algún heteroátomo. La presente invención tiene su principal aplicación en microelectrónica y dispositivos fotovoltaicos donde las láminas de grafeno son de gran utilidad; además, el grafeno preparado puede servir como aditivo de polímeros y materiales cerámicos.



WO 2014/154911 A1

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE SUSPENSIONES O MUESTRAS SÓLIDAS DE GRAFENO

Campo de la invención

La presente invención describe un procedimiento eficiente para la preparación de suspensiones de grafeno, bien sean acuosas o en otros disolventes, y muestras sólidas de grafeno a partir de biopolímeros sin el empleo de reactivos químicos. El grafeno obtenido puede contener varias proporciones de uno o varios heteroátomos.

La presente invención tiene su principal aplicación en microelectrónica y dispositivos fotovoltaicos donde las láminas de grafeno son de gran utilidad; además, el grafeno preparado puede servir como aditivo de polímeros y materiales cerámicos.

Estado del arte

Suspensiones de grafeno en agua u otros disolventes son empleadas en la deposición de grafeno en diferentes superficies o para la mezcla y aditivación de grafeno en diversos materiales. Además, estas disoluciones pueden concentrarse eliminando el disolvente y el residuo seco de grafeno puede tener igualmente aplicación como aditivo de polímeros orgánicos, aditivo de materiales inorgánicos, para el recubrimiento de superficies y otros usos.

El precursor más común de grafeno es el grafito que está constituido por el ordenamiento y superposición de láminas de grafeno. La exfoliación o deslaminación del grafito conduce a la formación de láminas de grafeno. Sin embargo, la exfoliación directa del grafito es notablemente ineficiente y mediante el empleo de ultrasonidos, tratamientos térmicos o disolventes viscosos, se consiguen disoluciones con concentraciones de grafeno inferiores a 0.1 mg/ml. Además, cuando se emplean líquidos diferentes del agua existen problemas asociados a la toxicidad de los mismos o debido a los elevados puntos de ebullición y alta viscosidad de los disolventes requeridos en la exfoliación directa, los procedimientos de recuperación del grafeno en estas disoluciones suponen tratamientos posteriores. Un ejemplo de la exfoliación directa del grafito se basa en el empleo de líquidos iónicos con estructura de imidazolio. Estos líquidos iónicos, subsecuentemente, son difíciles de eliminar debido a que no destilan por su falta de presión de vapor y a su inmiscibilidad con otros disolventes, por lo que el grafeno presente en este medio proveniente de la deslaminación directa de grafito es difícil de separar.

Frente a la exfoliación directa del grafito, los procedimientos más habituales para la consecución de tintas de grafeno con concentraciones elevadas se basan en un proceso en tres etapas. La primera de ellas consiste en la oxidación del grafito en condiciones

fuertemente ácidas y oxidantes que va seguida de una segunda etapa de exfoliación del óxido de grafito para dar lugar a óxido de grafeno. El tercer paso consiste en la reconstitución del grafeno a partir del óxido de grafeno por reducción con reactivos químicos tales como hidracina e hidruros o por tratamiento térmico a elevadas temperaturas.

El paso clave que permite la exfoliación en esta metodología se basa en la oxidación del grafito a óxido de grafeno. Un protocolo general para llevar a cabo esta oxidación es el descrito por W. S. Hummers and R. E. Offeman, PREPARATION OF GRAPHITIC OXIDE, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80, 1339-1339, y que consiste en el tratamiento del grafito con una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico con permanganato a temperatura inferior a la ambiente. Posteriormente el proceso de oxidación se completa diluyendo la mezcla de ácidos y llevando a cabo la oxidación con peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente en condiciones de Fenton. Este procedimiento de oxidación genera una cantidad muy elevada de residuos que consisten en disoluciones acuosas fuertemente ácidas que contienen especies de manganeso. El tratamiento de un gramo de grafito puede dar lugar a más de un litro de estas disoluciones deshecho lo que origina graves inconvenientes medioambientales cuando este tipo de procesos son llevados a gran escala.

A la vista de los inconvenientes que presentan los procedimientos conocidos para la obtención de grafeno o suspensiones de grafeno, la presente invención describe un nuevo procedimiento para la consecución de suspensiones acuosas o no acuosas de grafeno o grafeno conteniendo heteroátomos en varias proporciones donde no se genera ningún residuo líquido y que por tanto presenta ventajas medioambientales y económicas con respecto a los procesos basados en oxidación-exfoliación-reconstitución. Además, comparados con los procesos de exfoliación directa conocidos actualmente, el proceso que se describe en esta memoria presenta la ventaja de poder llevarse a cabo, entre otros medios, en agua como disolvente y conseguir concentraciones de grafeno en torno a 0.15 mg/ml o superiores con un grado de pureza en la proporción de carbono del sólido superior al 95 %. Gracias a esta pureza inicial no es necesario llevar a cabo costosos procesos de limpieza y purificación como los que se llevan a cabo en los procesos de exfoliación directa conocidos actualmente.

Por otra parte, el proceso que se describe en esta memoria permite obtener láminas de grafeno de dimensiones como diámetro medio de la lámina de grafeno o diagonales de la lámina de grafeno superiores a las obtenidas en los procedimientos convencionales en los que se obtiene grafeno proveniente de la oxidación del grafito y subsecuente

exfoliación y reconstitución, que generalmente da lugar a muestras de grafeno con dimensiones inferiores a 5 micras y típicamente en torno a 2 micras.

Muestras de grafeno con dimensiones elevadas son más adecuadas para aplicaciones en microelectrónica donde los contactos se pueden conseguir con mayor facilidad si el tamaño del grafeno es superior a 10 micras.

Descripción de la invención

El procedimiento de la presente invención, que permite obtener suspensiones de grafeno o muestras sólidas del mismo, se basa en la utilización de polímeros naturales y sintéticos como materiales de partida, los cuales conducen a carbonos grafiticos cuando se someten a pirólisis en ausencia de oxígeno.

El procedimiento de la presente invención comprende principalmente las siguientes etapas:

a) pirólisis del polímero de partida en horno y en ausencia de oxígeno a temperaturas entre 400°C y 1.200°C

b) exfoliación directa en fase líquida del residuo pirolizado obtenido en la etapa a) sin la necesidad de proceder a etapas previas de oxidación como ocurre en los métodos convencionales.

Opcionalmente pueden realizarse varios ciclos de exfoliación en fase líquida para aumentar el rendimiento de deslaminación o exfoliación. Se entiende por rendimiento de exfoliación el tanto por cien en peso del material pirolizado que es capaz de suspenderse, formando una suspensión coloidal persistente en el disolvente en cuestión. Se entiende por dispersión coloidal persistente una fase líquida que contiene en su seno partículas que no sedimentan por la acción de la gravedad terrestre durante un periodo de tiempo indefinido.

En el caso de que se quieran obtener muestras sólidas de grafeno, se lleva a cabo una etapa final, posterior a la exfoliación, de eliminación del disolvente y secado del residuo resultante.

Son de particular interés en la presente invención los biopolímeros y sus derivados, preferiblemente polisacáridos que son considerados como desechos agrícolas ó que provienen de la biomasa y que poseen escaso valor, los cuales sin embargo, al ser pirolizados tienden a dar carbonos grafiticos de baja cristalinidad en el eje z y de fácil exfoliación.

Preferiblemente el quitosano, alginato con cualquier contaión, ácido algnico o derivados de estos polisacáridos son empleados como precursores de grafeno en el procedimiento de la presente invención.

El poli(furfuril alcohol), poli(acrilato), politiofeno, poli-p-fenilenvinileno, polianilina, poliestireno, poli(acrilonitrilo), baquelita o mezcla de ellos son polímeros sintéticos que pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención para obtener grafeno y su comportamiento es similar al de los biopolímeros. El poli (furfuril alcohol) puede obtenerse a partir del correspondiente monómero por acción de ácidos fuertes.

En cuanto a la etapa de exfoliación o deslaminación, ésta puede llevarse a cabo en disolventes distintos del agua, alcanzándose también cantidades notables de grafeno suspendido en los mismos. Preferiblemente, el disolvente empleado para la exfoliación es alguno, o mezcla en cualquier proporción, de los siguientes líquidos: agua, metanol, acetona, etilenglicol, propilenglicol, dimetilformamida, dietilformamida, metilpirrolidona, líquidos iónicos ó fluidos supercríticos.

El procedimiento descrito puede incluir una etapa previa a la pirólisis a fin de modificar las propiedades o características del polímero de partida, de forma que en la etapa de pirólisis se produzca un material carbonoso con propiedades especiales o se introduzca un heteroátomo deseado. En general, el polímero a partir del cual se forma el grafeno puede ser sometido previamente a un proceso de dopaje en el que se introduzcan heteroátomos con el fin de obtener un dopaje en el grafeno de tipo p o tipo n. Dentro de los pretratamientos de dopaje se puede citar el tratamiento con ácido bórico para la introducción de dopaje con boro o tratamientos similares con ácido sulfúrico u otros compuestos azufrados y con reactivos que permiten introducir fósforo, aluminio entre otros elementos posibles. Como reactivos para el proceso de dopaje pueden utilizarse alcóxidos metálicos tales como isopropóxido de titanio, trietóxido de aluminio y tetraetoxisilano.

Asimismo, el polímero de partida puede someterse a un pretratamiento para aumentar el área del mismo ó provocar un cambio en la textura ó morfología de sus partículas. Así, un pretratamiento que afecta a la morfología del grafeno resultante y a las dimensiones de las láminas es el pretratamiento de muestras de polímero con fluidos supercríticos y en particular con CO₂ supercrítico.

Mediante el procedimiento de la presente invención a partir de biopolímeros se pueden obtener láminas de grafeno con dimensiones entre 1 y 100 micras.

Las concentraciones de grafeno obtenidas en suspensiones de agua pueden variar entre 0.01 mg/ml hasta 0.2 mg/ml

Una concentración de 0,2 mg/ml puede obtenerse si, en vez usar agua destilada para la exfoliación, se usa agua que contiene grafeno y ésta se somete a proceso de sonicación

en presencia de alginato pirolizado a 900° se puede conseguir concentraciones de grafeno de 0,2 mg/ml.

Descripción de las figuras

Para completar la descripción que se está realizando, se acompañan las siguientes figuras con carácter ilustrativo y no limitativo de la invención:

Figura 1. a) Difracción de rayos X obtenida para esferas de quitosano pirolizado a 900 °C y que es precursora de suspensiones de grafeno. El recuadro muestra una fotografía del aerogel de quitosano sometido a pirólisis a 900 °C; b) Absorbancia ($\lambda_{\text{ex}}= 660 \text{ nm}$) dividida por la longitud de celda (A/l) en función de la concentración de grafeno en cinco disolventes seleccionados: □) agua; Δ) etanol; o) tetrahidrofurano; +) acetonitrilo y *) diclorometano, y donde se muestra el comportamiento según la ley de Lambert-Beer con un coeficiente de absorptividad medio de $\langle\alpha_{660}\rangle= 2.460 \text{ L g}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Recuadro: Dispersión de láminas de grafeno en disolventes diferentes tras centrifugación: 1) etanol; 2) acetonitrilo; 3) tetrahidrofurano; 4) diclorometano; 5) agua.

Figura 2. a) Imagen de microscopía electrónica de barrido de esferas de quitosano pirolizadas a 900 °C y b) Imagen de TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) de alta resolución de monocapas de grafeno depositadas desde una disolución acuosa conteniendo grafeno que ha sido obtenida por dispersión de polvo de alginato pirolizado a 900 °C.

Figura 3. a) Imagen de TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) de alta resolución de una monocapa de grafeno depositada desde una disolución acuosa de grafeno proveniente de la dispersión con ultrasonidos de polvo de quitosano pirolizado a 900 °C; b) difracción de electrones correspondiente a esta lámina de grafeno.

Figura 4. Espectro Raman de monocapas de grafeno depositadas desde una disolución acuosa de polvo de alginato pirolizado a 900 °C.

Figura 5. XPS experimental y sus componentes obtenidos por deconvolución del pico experimental registrado para monocapas de grafeno depositadas desde una disolución acuosa de polvo de quitosano pirolizado a 900 °C; a) pico C 1s y su correspondiente deconvolución; b) pico N 1s y su correspondiente deconvolución.

Figura 6. a) Imagen de microscopía óptica correspondiente para un recubrimiento de grafeno obtenido con el procedimiento descrito en la presente invención sobre una oblea de Si mediante inmersión en una suspensión de grafeno en agua obtenido según el procedimiento descrito en la presente invención a partir de ácido algínico.

Figura 7. Espectros Raman de esferas de quitosano sometido a pirólisis a 900 °C y exfoliación en agua.

Realización preferente de la invención

Dos ejemplos preferidos del procedimiento de la presente invención lo constituyen los casos del quitosano y el alginato.

Muestras comerciales de quitosano están formadas por partículas cristalinas de tamaño milimétrico. Estas partículas se introducen en un horno que permita operar, bien a vacío, presión reducida o en atmósfera que no contenga oxígeno y se pirolizan convenientemente a una temperatura alrededor de los 900 °C. El material se transforma de un polvo blanco a un residuo de carbono constituido igualmente por partículas milimétricas independientes. Mediante la técnica de difracción de rayos X aplicada al residuo carbonoso se detecta la presencia de dos picos a valores de 2θ de 25° y 45° que corresponden a grafito y que indican que el polisacárido inicial ha sufrido una transformación a un carbono cristalino con estructura gráfica (Figura 1 (a)). Estos residuos o carbones resultantes de la pirólisis del quitosano se suspenden en agua y se someten a procesos de exfoliación en fase líquida en varias condiciones incluyendo métodos mecánicos, físicos, fotoquímicos, ultrasonidos, térmicos, etc.

En el caso de utilizar ultrasonidos para realizar la exfoliación en fase líquida, éstos se aplican preferiblemente a 750 W de potencia durante 60 minutos.

El progreso de la exfoliación puede observarse visualmente por el aumento gradual de color de la fase líquida.

Estos resultados son sorprendentes y no pueden deducirse del estado del arte que presupone que la exfoliación de grafito para ser eficaz requiere de tratamientos oxidativos preliminares antes de la exfoliación. En el presente caso, la facilidad de exfoliación puede deberse a que la pirólisis de los polímeros da lugar a materiales gráficos (tal como evidencia la difracción de rayos X) pero donde el empaquetamiento de las láminas de grafeno no es perfecto y estas imperfecciones permiten una exfoliación de las láminas gráficas constitutivas del material considerablemente más fácil en estos residuos carbonosos que en el grafito convencional. En otras palabras, la pirólisis del quitosano y, en general, de los polímeros naturales o artificiales da lugar a materiales que poseen un empaquetamiento imperfecto de las láminas de grafeno con defectos estructurales y con una cristalinidad en el eje Z inferior a la del grafito por lo que la deslaminación de estos materiales es, de manera inesperada, considerablemente fácil y sin requerir de ningún método químico para que tenga lugar.

Con el procedimiento indicado consistente en la exfoliación de los residuos carbonosos gráficos derivados de los polímeros se consigue concentraciones de grafeno en medio

acuoso comparables o mayores a las que se consigue por métodos conocidos en el estado del arte y que se encuentra en el rango de 0.2 mg/ml o inferior.

Si tras una primera exfoliación de la muestra de quitosano sometido a pirólisis, se recupera el residuo que sedimenta y este residuo se vuelve a redispersar en agua destilada, se consigue un mayor rendimiento de deslaminación. Ciclos consecutivos donde la misma muestra de quitosano pirolizado se somete a cuatro exfoliaciones consecutivas, dan lugar a un rendimiento global de exfoliación de un 90 % en agua. Se observa que, aunque el rendimiento global acumulado de deslaminación aumenta en ciclos consecutivos, las concentraciones de grafeno en la fase líquida que se consiguen son inferiores al del primer ciclo. Además la calidad del grafeno que se obtiene en ciclos consecutivos se puede encontrar algo disminuida por la presencia de residuos de carbono amorfo.

El procedimiento que se acaba de comentar consistente en pirólisis en ausencia de oxígeno a temperaturas próximas a los 1000 °C de muestras comercialmente disponibles de quitosano seguido de exfoliación por sonicación u otro método físico en un disolvente puede ser aplicable igualmente a muestras de un alginato (por ejemplo alginato de sodio) y ácido algínico u otras muestras relacionadas comercialmente disponibles llegando a los mismos resultados. Incluso se observa que tras la pirólisis a 900 °C, muestras procedentes de alginato de sodio sufren proceso de exfoliación en medio acuoso con suma facilidad llegándose a alcanzar concentraciones de grafeno que son incluso superiores a las que se alcanzan con quitosano.

El proceso de exfoliación o deslaminación puede igualmente llevarse a cabo en disolventes distintos del agua o medios supercríticos, alcanzándose también cantidades notables de grafeno suspendido en los mismos. A modo de ejemplo, la Tabla 1 indica la cantidad de grafeno que se puede conseguir suspendida siguiendo el procedimiento aquí descrito en varios disolventes.

Tabla 1. Concentraciones de grafeno en mg/ml obtenidos en la deslaminación de materiales descritos en la presente invención en diferentes disolventes.

| Biopolímero: Ácido algínico | |
|---------------------------------|-----------------------|
| Disolvente | Concentración (mg/ml) |
| EtOH | 0.04 |
| MeCN | 0.08 |
| THF | 0.10 |
| CH ₂ Cl ₂ | 0.02 |
| H ₂ O | 0.1 |
| Biopolímero: Quitosano | |
| H ₂ O | 0.03 |
| H ₂ O/EtOH (2.1) | 0.032 |
| EtOH | 0.004 |
| MeCN | 0.005 |
| THF | 0.007 |
| CH ₂ Cl ₂ | 0.032 |

Evidencia de que las disoluciones coloidales aquí descritas están constituidas por láminas de grafeno se pueden obtener mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 2). Imágenes conseguidas mediante esta técnica muestran la presencia de grafeno constituido por láminas de dimensiones (diámetro o diagonal de la lámina de grafeno) en el rango de las micras (inferior a las 100micras). Por otra parte, la microscopía electrónica por transmisión de alta resolución (Figura 3 (a)) permite comprobar que las láminas de grafeno están constituidas por una sucesión infinita de hexágonos regulares que están formadas por anillos de benceno condensados. Imágenes de alta resolución permiten observar la estructura característica del grafeno lo que indica el éxito de la pirólisis donde a partir de polímeros se obtiene un residuo carbonoso grafitico tal y como demuestra la difracción de rayos X. Por otra parte, la difracción de electrones de áreas seleccionadas (Figura 3 (b))de la imagen de microscopía muestra el modelo de difracción correspondiente a un material cristalino con una ordenación hexagonal regular.

Evidencia que demuestra la constitución de la muestra por monoláminas de grafeno se obtiene igualmente mediante la técnica de AFM de suspensiones de estos materiales. El

perfil vertical de las laminas de grafeno depositadas sobre superficies de mica muestra que la altura de estas láminas es en determinados casos inferiores a 1 nm y en todos los casos inferior a 2 nm, lo que indica en ciertas partículas resultantes de la deslaminación pueda darse la superposición de unas pocas laminas de grafeno.

La espectroscopía Raman (Figura 4) presenta las dos bandas denominadas G y D características de grafeno y que aparecen a 1620 y 1360 cm^{-1} , respectivamente. La observación de estas bandas sugiere que junto con los anillos de benceno condensados existen defectos asociados con la muestra. Estos defectos pueden ser debidos a los grupos carboxílicos y otros grupos funcionales que deben estar presentes en los contornos de las láminas o incluso en agujeros interiores y algunas zonas de la misma lámina y que están suficientemente documentados como correspondientes a muestras de grafeno.

Si se realiza un tratamiento previo con CO_2 supercrítico, el alginato y quitosano precipitan en disolución acuosa. En esta precipitación se pueden conseguir formas esféricas de dimensiones milimétricas de estos biopolímeros o se pueden conseguir otro tipo de formas en moldes adecuados. Estas esferas de alginato o quitosano se deshidratan por intercambio con etanol mediante inmersión en mezclas etanol/agua con proporciones crecientes de etanol. Tras la deshidratación las esferas conteniendo etanol se someten a secado con CO_2 supercrítico. Es conocido que este tratamiento genera muestras de alginato ó quitosano en forma de aerogel con áreas superficiales muy elevadas que pueden alcanzar los 600 (alginato) ó 400 (quitosano) $\text{m}^2 \times \text{g}^{-1}$. La pirólisis de estas esferas de aerogel da lugar a un carbono grafitico que es muy adecuado para su deslaminación por ultrasonidos para dar lugar a grafenos de grandes dimensiones y de formas circulares. Las láminas de grafeno así obtenidas poseen un tamaño cercano a las 50 micras.

El quitosano natural contiene un porcentaje de nitrógeno en torno al 8 % en peso y que tras la pirólisis, las muestras de carbono grafitizado contienen nitrógeno tal como puede evidenciarse mediante análisis químico de combustión o mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) (Figura 5). En contraste, en el caso del alginato, la muestra de grafeno resultante sólo está constituida por carbono hasta el 95%. Mediante un pretratamiento se puede producir la impregnación del biopolímero con un compuesto adecuado que contenga otro heteroátomo. Un ejemplo particular de la presente invención que conduce a grafeno dopado con boro consiste en la impregnación del alginato de sodio con una disolución acuosa de ácido bórico. Esta impregnación se lleva a cabo agitando las partículas de alginato de sodio en una disolución acuosa 1 M de

ácido bórico a pH 5, durante 1 hora a temperatura ambiente, recuperándose el sólido resultante tras la impregnación mediante filtración. Alternativamente, la impregnación se puede llevar a cabo añadiendo gotas de disolución concentrada de ácido bórico en agua sobre las partículas cristalinas del biopolímero.

La pirólisis del material impregnado con boro u otro heteroátomo se lleva a cabo en el mismo horno bajo idénticas condiciones a las descritas anteriormente viniendo finalmente a resultar un material carbonoso grafitico conteniendo el heteroátomo.

La concentración de heteroátomo y su presencia puede revelarse, como los casos anteriores mediante alguna técnica analítica o espectroscópica tal como análisis de combustión o espectroscopía de XPS.

Otros ejemplos representativos de la presente invención para la preparación de suspensiones de grafenos en diferentes disolventes se muestran a continuación:

1. *Preparación de suspensiones acuosas de grafeno por pirólisis de ácido algínico.*

Muestras de ácido algínico comercial se colocan en un crisol cerámico y se introduce en un horno sin ningún pretratamiento. El horno conteniendo la muestra de ácido se somete a vacío y se calienta progresivamente a 10 °C por minuto hasta 900 °C, manteniéndose esta temperatura durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, el horno se deja enfriar, se recupera el residuo de carbono y éste se suspende en agua en una proporción en peso de 1 a 50. La suspensión se somete a ultrasonidos con una potencia de 750 W durante 30 min. Transcurrido este tiempo, se separa el residuo de la fase líquida la cual contiene grafeno a una concentración en torno a 0.15 mg×ml⁻¹.

2. *Preparación de suspensiones acuosas de grafeno dopado con N por pirólisis de quitosano.*

El procedimiento experimental es idéntico al indicado en el ejemplo 1 con la diferencia de que la muestra que se somete a pirólisis es una muestra comercial de quitosano sin ningún pretratamiento. De esta manera se obtienen suspensiones coloidales de grafeno proveniente de quitosano. Análisis elemental de combustión del residuo carbonoso tras la pirólisis indica que la muestra tiene un contenido de N del 7 % en peso y análisis elemental acoplado con espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX) indica que el nitrógeno se encuentra uniformemente distribuido en la muestra. Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X indica que el N presenta una hibridación sp² y que se encuentra unido a carbonos con una proporción aproximada 50/50 equivalente a N de piridina y de piridinio. La concentración de grafeno obtenida en este caso se encuentra en torno a 0.03 mg/ml.

3. *Preparación de suspensiones acuosas de grafeno dopado con N de grandes dimensiones por deslaminación de muestras de quitosano como aerosol obtenido por secado con CO₂ supercrítico.*

Muestra de quitosano comercial (250 mg) se disuelve en 1 ml de ácido acético y esta disolución se diluye en 50 ml de agua destilada. Esta disolución se carga en una jeringuilla y se introduce gota a gota en una disolución acuosa 4 M de NaOH, produciéndose la precipitación instantánea de esferas de quitosano.

Estas esferas se recogen se lavan exhaustivamente en agua para eliminar sales y se deshidratan por inmersiones consecutivas de 30 minutos cada una de ellas en una serie de mezclas agua/etanol de proporciones 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 y 0/100. La muestra de esferas milimétricas de quitosano deshidratado y conteniendo etanol se introduce en un autoclave de secado supercrítico el cual se carga con CO₂ líquido que se calienta a 40 °C y 150 atm. La eliminación del CO₂ da lugar a esferas de aerogel de quitosano de 300 m²×g⁻¹, las cuales se someten a pirólisis en las condiciones indicadas en el ejemplo 1.

La suspensión en agua de las esferas de carbono resultantes de la pirólisis del aerogel de quitosano proveniente del secado supercrítico da muestras que contienen láminas de grafeno dopado con N de 50 micras de dimensión y formas circulares. En este caso se obtienen dimensiones de 50 micras. Se consiguen suspensiones de concentración superiores a 0,02 mg/ml

4. *Preparación de suspensiones acuosas de grafeno dopado con boro.*

Una muestra comercial de alginato sódico (250 mg) se disuelve en agua destilada (25 ml) junto con ácido bórico (250 mg). Esta disolución se carga en una jeringuilla y se le añade a 200 ml de una disolución acuosa 0.2 M de CaCl₂ formándose un precipitado instantáneo de alginato borado. Las esferas de hidrogel resultante de la precipitación se recogen y se someten a lavado con agua destilada. Estas esferas se pirolizan en las condiciones indicadas en el ejemplo 1 para dar un residuo carbonoso conteniendo boro que seguidamente se deslaminan por ultrasonidos para dar suspensiones acuosas de grafeno dopado con boro.

A modo ilustrativo se muestra la Tabla 2 que indica el análisis químico de algunos de los grafenos obtenidos de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente invención.

Tabla 2:

| | N % | C % | H % | S % | B % |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| Grafeno obtenido por pirólisis del quitosano a 900 °C | 6.65 | 82.70 | 0.61 | 0.24 | -- |
| Grafeno obtenido por pirólisis de ácido algínico a 900 °C | 0.24 | 86.30 | 0.40 | 0.00 | -- |
| Grafeno obtenido por pirólisis de alginato sódico a 900 °C | 0.12 | 71.51 | 0.28 | 0.96 | -- |
| Grafeno obtenido por pirólisis a 900 °C de ácido algínico tratado con ácido bórico | 0.15 | 78.40 | 0.35 | 0.00 | 2.1 |

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de suspensiones o muestras sólidas de grafeno a partir de polímeros naturales o sintéticos que comprende las siguientes etapas:
 - a) pirólisis del polímero en horno en ausencia de oxígeno a temperaturas entre 400 y 1200 °C,
 - b) exfoliación en una fase líquida del residuo pirolizado obtenido en la etapa a).
2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde se emplea como precursor un biopolímero o un derivado del mismo.
3. Procedimiento según la reivindicación 2 donde el biopolímero es un alginato con cualquier contraion, ácido algínico ó un derivado de ellos.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 donde el biopolímero es quitosano de cualquier origen o un derivado del mismo.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 donde el polímero es sometido a un tratamiento previo a la pirólisis para introducir heteroátomos que resulten en el dopaje tipo p o tipo n del grafeno o un aumento del área del polímero ó un cambio en la textura ó morfología de las partículas.
6. Procedimiento según la reivindicación 5 donde el polímero es sometido a un pretratamiento de secado por CO₂ supercrítico antes de la pirolisis.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 donde el polímero ha sido tratado previamente a la pirólisis con ácido bórico por impregnación o suspensión.
8. Procedimiento según la reivindicación 5 donde el polímero, previamente a la pirólisis, ha sido dopado con un alcóxido metálico seleccionado del grupo que comprende: isopropóxido de titanio, trietóxido de aluminio y tetraetoxisilano.
9. Procedimiento según la reivindicación 1 donde el disolvente empleado para la exfoliación en fase líquida es alguno o mezcla en cualquier proporción de los siguientes líquidos: agua, metanol, acetona, etilenglicol, propilenglicol, dimetilformamida, dietilformamida, metilpirrolidona, líquidos iónicos ó fluidos supercríticos.
10. Procedimiento según la reivindicación 2 donde las láminas de grafeno formadas tienen una longitud de entre 1 y 100 micras.
11. Procedimiento según la reivindicación 11 donde las láminas de grafeno formadas tienen una longitud de de 50 micras.
12. Procedimiento según la reivindicación 1 donde la etapa de exfoliación se lleva a cabo varias veces hasta dispersar más del 90 % del sólido.

13. Procedimiento según la reivindicación 1 donde la concentración obtenida de grafeno en una suspensión de agua tiene una concentración de entre 0.01 hasta 0.2 mg/ml.
14. Procedimiento según la reivindicación 1 donde el polímero es sintético y está seleccionado del grupo que comprende: poli(furfuril alcohol), poli(acrilato), politiofeno, poli-p-fenilenovinileno, polianilina, poliestireno, poliacrilonitrilo, baquelita o mezcla de ellos.
15. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende una etapa final de eliminación del disolvente y secado del residuo resultante para obtener así grafeno sólido.

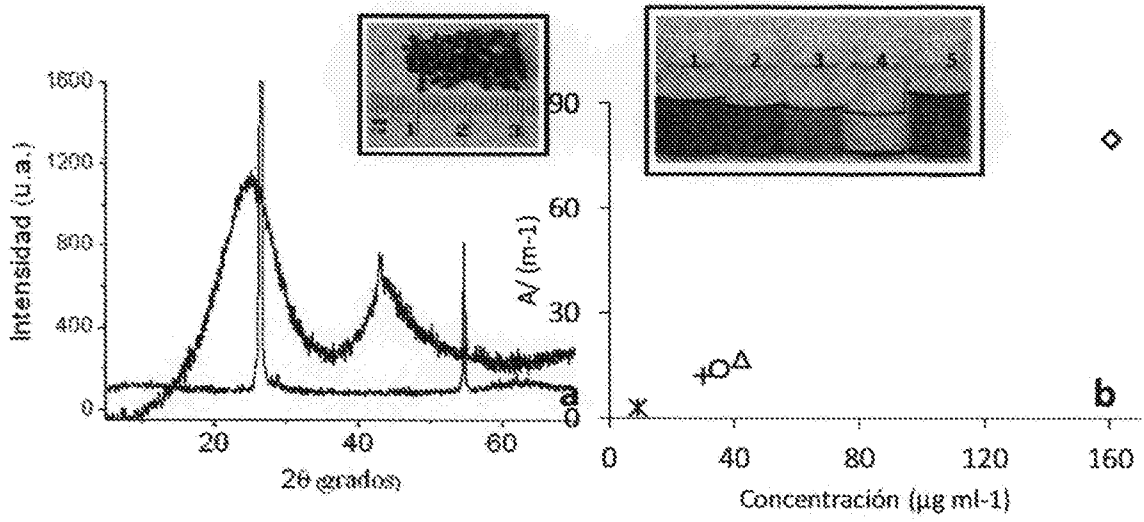


FIG. 1

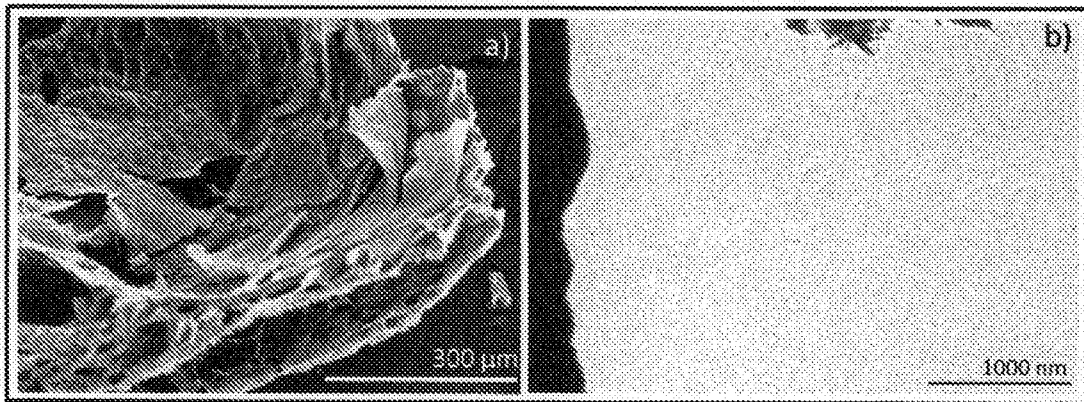


FIG. 2

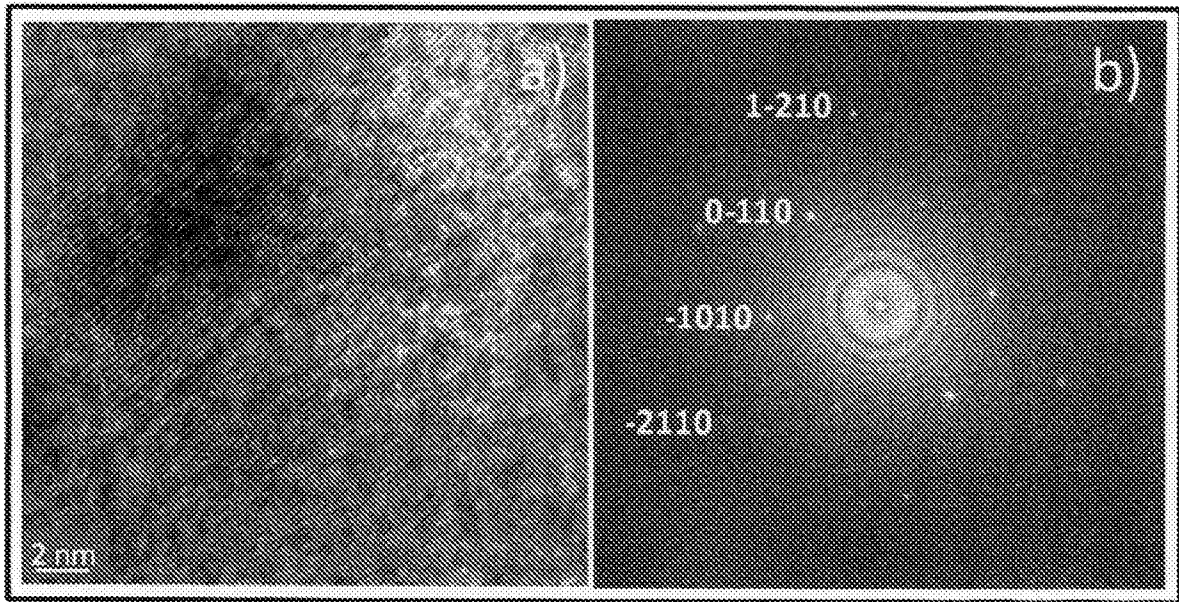


FIG. 3

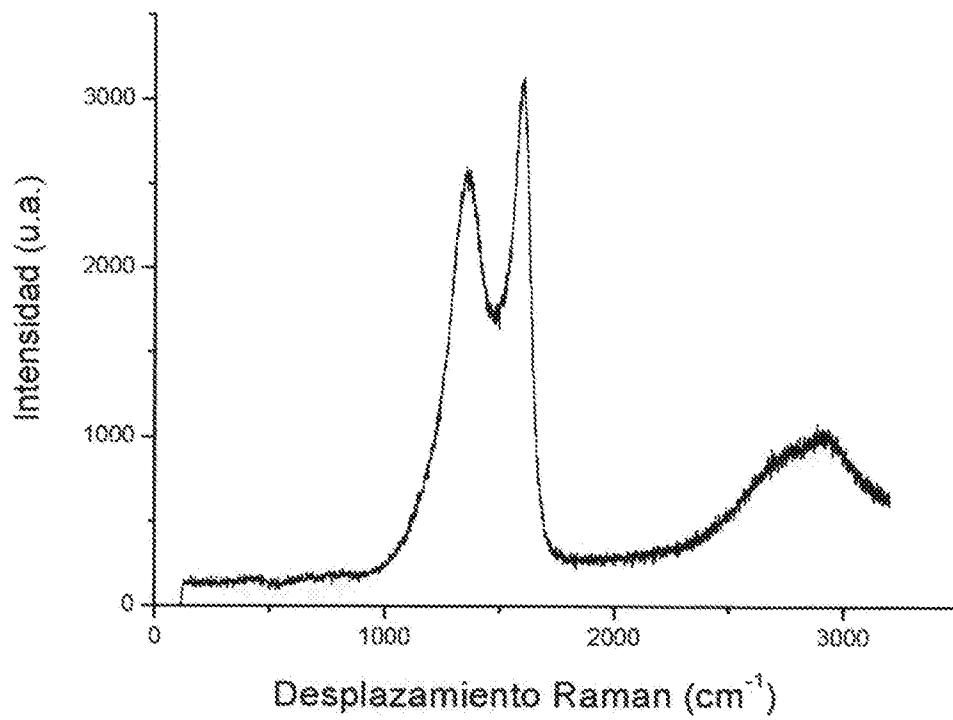


FIG. 4

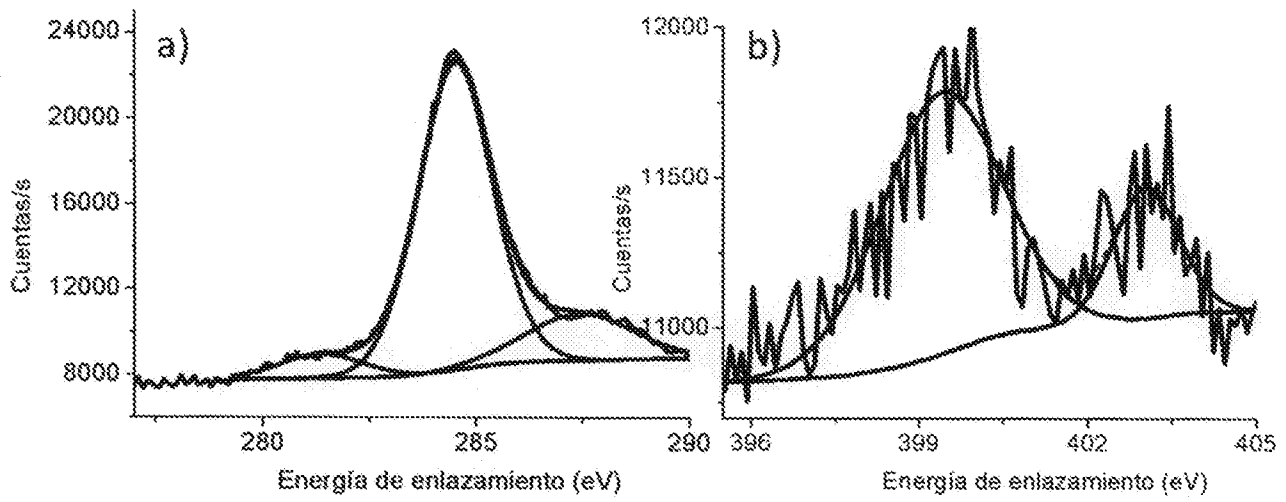


FIG. 5

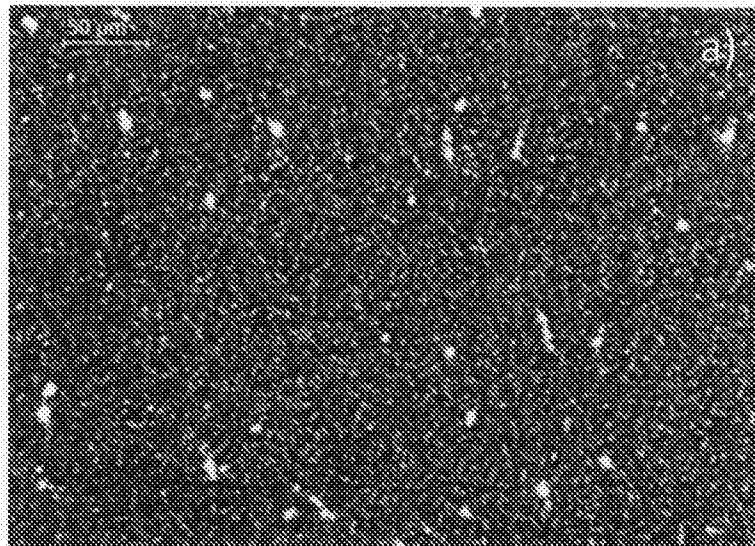


FIG. 6

4/4

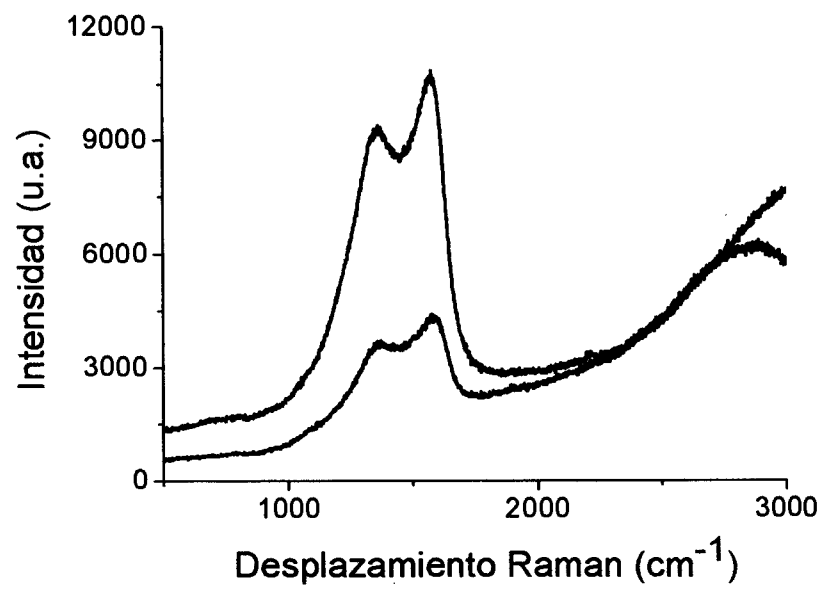


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2013/000260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/04 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B, B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | ES 2383356 A1 (ABENGOA SOLAR NEW TECH SA) 20/06/2012, Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., Of, S., ... & Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nature Nanotechnology, 3(9), 563-568; pages 2 - 3. | 1-15 |
| Y | Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., Of, S., ... & Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nature Nanotechnology, 3(9), 563-568; pages 2 - 3. | 1-15 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|--|--|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|--|

Date of the actual completion of the international search
23/01/2014

Date of mailing of the international search report
(04/02/2014)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2013/000260

| C (continuation). | | DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |
|-------------------|---|-------------------------------------|
| Category * | Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | Primo, A., Atienzar, P., Sanchez, E., Delgado, J. M., & García, H. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates. <i>Chemical Communications</i> , 26-06-2012 Vol.48(74), 9254-9256, page 9254. | 1-15 |
| Y | O'Neill, A., Khan, U., Nirmalraj, P. N., Boland, J., & Coleman, J. N. (2011). Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents. <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> , 115(13), 5422-5428 (abstract). | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2013/000260

| Patent document cited in the search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|------------------------------------|--------------------------|
| ES2383356 A1 | 20.06.2012 | US2013209793 A1 WO2013117780 A1 | 15.08.2013 15.08.2013 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2013/000260

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B31/04 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C01B, B82Y

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones nº |
|------------|---|--|
| Y | ES 2383356 A1 (ABENGOA SOLAR NEW TECH SA) 20/06/2012, Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., ... & Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nature Nanotechnology, 3(9), 563-568; páginas 2 - 3. | 1-15 |
| Y | Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., ... & Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nature Nanotechnology, 3(9), 563-568; páginas 2 - 3. | 1-15 |

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

| | |
|--|--|
| * Categorías especiales de documentos citados: | "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención. |
| "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante. | "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado. |
| "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior. | "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia. |
| "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada). | "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes. |
| "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio. | |
| "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada. | |

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
23/01/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
04 de febrero de 2014 (04/02/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia
Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2013/000260

| C (Continuación). | | DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES |
|-------------------|---|--|
| Categoría * | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones n° |
| Y | Primo, A., Atienzar, P., Sanchez, E., Delgado, J. M., & García, H. From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates. <i>Chemical Communications</i> , 26-06-2012 Vol.48(74), 9254-9256, página 9254. | 1-15 |
| Y | O'Neill, A., Khan, U., Nirmalraj, P. N., Boland, J., & Coleman, J. N. (2011). Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents. <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> , 115(13), 5422-5428 (resumen). | 1-15 |

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2013/000260

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de Publicación | Miembro(s) de la familia de patentes | Fecha de Publicación |
|---|----------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| ES2383356 A1 | 20.06.2012 | US2013209793 A1 WO2013117780 A1 | 15.08.2013 15.08.2013 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |