(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 438 665**

(21) Número de solicitud: 201200235

(51) Int. Cl.:

C01B 31/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
G01N 21/00 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN PREVIO B2

(22) Fecha de presentación:

02.03.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

17.01.2014

Fecha de la concesión:

08.05.2014

(45) Fecha de publicación de la concesión:

16.05.2014

(73) Titular/es:

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
OTRI-Vicerrectorado de I+D+i, C/ Benito Pérez Galdós, s/n
11003 Cádiz (Cádiz) ES

(72) Inventor/es:

MOLINA RUBIO, Sergio Ignacio

(54) Título: **Procedimiento para determinar la distribución de grafeno en materiales compuestos**

(57) Resumen:

Procedimiento para determinar la distribución de grafeno en materiales compuestos.

Un procedimiento para conocer la disposición en tres dimensiones del grafeno incorporado a materiales compuestos, que consiste en el marcaje, preferentemente con átomos o nanopartículas de elementos pesados, con objeto de relacionar esta disposición con la mejora de las propiedades del material compuesto debidas a la introducción de grafeno.

La introducción de grafeno en materiales compuestos está demostrando su utilidad en sectores tecnológicos muy diversos, como el aeronáutico, del automóvil, en catálisis, etc., y en general en todos aquellos sectores que se ven beneficiados por cambios en las propiedades físicas o químicas de los materiales compuestos.

ES 2 438 665 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA DISTRIBUCIÓN DE GRAFENO EN MATERIALES COMPUESTOS.

SECTOR DE LA TÉCNICA.

Los materiales compuestos con grafeno o con materiales de tipo grafeno ofrecen mejoras en sectores diversos como el aeroespacial y el de automoción (mediante la modificación de las propiedades mecánicas de matrices poliméricas), la construcción en general (por la misma razón mencionada, junto con la capacidad de mejorar las propiedades de conducción), y en general con otros sectores que utilizan materiales funcionales como la electrónica (alta movilidad electrónica), fotónica (control del flujo de fotones a nanoescala mediante plasmónica), catálisis (dispersión elevada de nanopartículas e incluso átomos individuales), etc.

Esta invención permite determinar cómo se disponen en tres dimensiones las capas de grafeno introducidas en materiales compuestos y relacionar su disposición con las características de estos materiales, por lo que contribuye a los sectores antes mencionados y a cualquier otro en el que la introducción de grafeno suponga una mejora.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA FECHA DE PRESENTACIÓN.

El grafeno es un material que ha recibido una atención espectacular desde el año 2004, debido al descubrimiento de diversas propiedades por los premios Nobel André Geim y Konstantin Novoselov [K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, "Room-temperature quantum hall effect in graphene", Science 315(5817), 1379-1379 (2007); K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Nature 438(7065), 197-200 (2005); K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", Science 306(5696), 666-669

(2004)]. Entre sus propiedades destacan su movilidad electrónica, módulo de Young, conductividades térmica y eléctrica. La producción de artículos sobre grafeno, debido a sus interesantes propiedades, ha sido muy prolífica en los últimos años, habiéndose publicado, según datos recogidos en las bases del ISI Web of Knowledge, 13.993 resultados en los que aparece el término "graphene" en el periodo 2004-2011 (datos de diciembre de 2011). Un resumen de las propiedades, síntesis y aplicaciones del grafeno y del óxido de grafeno ha sido publicado recientemente por Y. Zhu y col. [Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. Won Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications", Adv. Mater. 22, 3906–3924 (2010)].

Sus destacadas propiedades le convierten en un material con un elevado interés tecnológico para su utilización en dispositivos funcionales y estructurales, tanto cuando es utilizado como material intrínseco así como en aquellos casos en los que se incorpora a la matriz de otro material para mejorar su comportamiento. El interés del procedimiento reivindicado en esta patente se relaciona con la segunda situación mencionada, es decir, con materiales compuestos en los que se añade grafeno para mejorar alguna de sus propiedades. Existe una amplia producción de patentes y artículos científicos que presentan métodos para sintetizar materiales compuestos con incorporación de grafeno, así como medidas que demuestran mejoras del comportamiento mecánico, eléctrico, térmico y en el control de la difusión de gases de estos materiales compuestos con grafeno, en comparación con el comportamiento del material que constituye la matriz (sin grafeno) de estos materiales. Una revisión de estos materiales ha sido publicada en octubre de 2011 por V. Singh et al. [V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future", Progr. Mater. Sci. 56, 1178–1271 (2011)]. Como se resume en esta referencia, debido a la mejora de los comportamientos indicados, las aplicaciones de estos materiales compuestos cubren muchos sectores industriales, como son los de la aeronáutica y automoción (materiales ligeros de alta resistencia mecánica),

electrónica (sustratos de alta conductividad térmica), alimentación y medicina (materiales de baja permeabilidad a la difusión de gases), almacenamiento de energía, polímeros conductores eléctricos, en protección de interferencias electromagnéticas y en recubrimientos antiestáticos, para electrodos conductores conductores en células solares, en dispositivos electrocrómicos, en pantallas táctiles, video displays y células solares plásticas flexibles. También se prevén aplicaciones en plasmónica [F. H. L. Koppens, D. E. Chang, F. J. García de Abajo, "Graphene Plasmonics: A Platform for Strong Light–Matter Interactions", Nano Lett. 11, 3370–337 (2011)] y catálisis [Adsorption of gas molecules on transition metal embedded graphene: a search for high-performance graphene-based catalysts and gas sensors M. Zhou, Y. H. Lu, Y. Q. Cai, C. Zhang, Y. P. Feng, Nanotechnology 22(38), 1-8 (2011)].

Debido a las dimensiones del grafeno, en especial debido a que su espesor es de sólo una capa monoatómica de carbono, y al bajo número atómico de los átomos de carbono que lo constituyen, se hace muy complicado conocer como se encuentran distribuidas las capas de grafeno en tres dimensiones dentro de la estructura del material matriz dentro del cual se ha incorporado. El conocimiento de esta distribución tiene mucho interés, debido a que de ella dependen las propiedades de los materiales compuestos en los que ha sido incorporado. El procedimiento expuesto en esta patente aporta una solución para determinar en tres dimensiones, a micro-, nanoescala, e incluso a escala atómica, la distribución de las capas de grafeno en el material matriz correspondiente del material compuesto que lo contiene.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN.

La presente invención presenta un procedimiento para conocer cómo se encuentran distribuidas las monocapas de grafeno o de otros materiales con estructura similar al grafeno, que se encuentran introducidos dentro de una matriz de otro material. La introducción de grafeno (y de otros materiales con estructura de monocapa simple) en el seno de otros materiales permite modificar diversas propiedades estructurales y funcionales. La determinación de la distribución en tres dimensiones de grafeno en el material matriz y la relación de dicha distribución con la propiedad de interés perseguida contribuyen a mejorar el diseño de los materiales compuestos resultantes. Las mejoras de diseño conseguidas por esta vía son útiles para sectores industriales muy variados, como el aeroespacial y el de automoción (mediante la modificación de las propiedades mecánicas de matrices poliméricas), la construcción en general (por la misma razón mencionada, junto con la capacidad de mejorar las propiedades de conducción), y en general con otros sectores que utilizan materiales funcionales como la electrónica, fotónica, catálisis, etc.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN.

El procedimiento comprende la introducción de grafeno marcado con átomos o nanopartículas, preferentemente de átomos pesados, dentro de la matriz del material cuyas propiedades se quieren modificar por la introducción de grafeno. La introducción de átomos o nanopartículas en el grafeno, así como la introducción de grafeno en la matriz del material seleccionado para formar el material compuesto, se puede llevar a cabo con uno de los métodos actualmente disponibles en la literatura. Por ejemplo, en el artículo "Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles", de Ryan Muszynski, Brian Seger y Prashant V. Kamat, J. Phys. Chem. C Lett. 112, 5263-5266 (2008), se explica un procedimiento para añadir nanopartículas de oro a grafeno, mediante la reducción química de los iones $AuCl4^-$ y anclado de las nanopartículas al

grafeno funcionalizándolo con octadecilamina. Como ejemplo de la introducción de grafeno con nanopartículas en un material compuesto, citemos la patente desarrollada por Edward T. Samulski, Yongchao Si y Theo Dingemans, "Synthesis of graphene sheets and nanoparticle composites comprising name", US 2011/0186789 A1, 4 de agosto, 2011.

Pero la forma y el hecho de introducir estos elementos (átomos o nanopartículas) en grafeno, así como la forma de introducir el grafeno en el material compuesto seleccionado, no constituyen novedades de la presente invención. La novedad está en el hecho de utilizar la introducción de estos elementos en grafeno para llevar a cabo su marcado, con objeto de utilizar a dichos elementos posteriormente para detectar su disposición en 3D y por tanto para conocer como el grafeno se distribuye dentro del material compuesto en el cual se ha introducido.

Una vez fabricado el material compuesto, la disposición en 3D de los átomos o nanopartículas de marcaje son identificados en una porción seleccionada del material mediante una técnica específica para ello. Existen diversas técnicas micro- y nanoscópicas apropiadas para llevar a cabo este paso del procedimiento. A continuación se mencionan dos técnicas, particularmente útiles, para el caso de que el marcaje se lleve a cabo con (i) átomos o (ii) nanopartículas. Veamos los dos casos:

(i) En el caso del marcaje con átomos se recomienda el uso de la técnica de seccionado óptico utilizando series focales de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión-barrido. El artículo "Three-dimensional imaging of individual hafnium atoms inside a semiconductor device", K. van Benthem, A. R. Lupini, M. Kim, H. S. Baik, S. Doh, J. H. Lee, M. P. Oxley, S. D. Findlay, L. J. Allen, J. T. Luck, S. J. Pennycook, Appl. Phys. Lett. 87(3), 034104 (2005) explica un caso práctico en el que se explica cómo localizar átomos individuales pesados dentro de una matriz amorfa en tres dimensiones.

(ii) En el caso del marcaje con nanopartículas se recomienda la reconstrucción 3D mediante rebanado en un equipo de haces de iones focalizados dotado de una haz de electrones secundario, que permite recoger la disposición de nanopartículas en la superficie libre resultante de cada proceso de rebanado. El artículo "Three-dimensional orientation microscopy in a focused ion beam-scanning electron microscope: A new dimension of microstructure characterization", de S. Zaefferer, S. I. Wright y D. Raabe, Metall. Mater. Transact. A - Phys. Metall. and Mat. Sci., 39A (2), 374-389 (2008), explica con detalle un ejemplo de aplicación de esta aproximación.

No obstante, este procedimiento se puede llevar a cabo empleando en este paso cualquier otra técnica diferente de las dos mencionadas que cumpla el objetivo especificado (existen varios métodos tomográficos bien conocidos en la literatura y no se detallan aquí por ser evidentes para el experto en la materia).

En paralelo con el procedimiento indicado, se puede repetir todo el procedimiento de introducción de grafeno en el material matriz, pero sin marcar el grafeno, para comprobar, una vez medidas las propiedades de interés del material compuesto, si los átomos o nanopartículas utilizados en el marcaje, además de marcar al grafeno, provocan un cambio funcional o estructural significativo en el material compuesto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para determinar la distribución de grafeno en materiales compuestos que comprende:

   a) El marcado de monocapas de grafeno, mediante la incorporación de átomos, preferentemente pesados, o de nanopartículas, preferentemente constituidas por átomos pesados, que servirán como marcadores de la ubicación de las monocapas de grafeno, una vez que éstas hayan sido introducidas en el material matriz.

   b) La introducción de una o varias monocapas de grafeno, monocapas o varias monocapas de óxido de grafeno, monocapas o varias monocapas de otros materiales constituidos por estructuras en capas similares a las de grafeno en el material matriz.

   c) La detección de los átomos y nanopartículas en tres dimensiones dentro del material matriz empleando métodos microscópicos, complementados en caso de que ello fuera necesario por métodos espectroscópicos.

2. Procedimiento para determinar la distribución de grafeno en materiales compuestos, según reivindicación 1, donde en el caso de marcar las monocapas de grafeno con átomos pesados, la técnica recomendada para determinar la disposición en 3D de los átomos, y por tanto de las capas de grafeno en las que se han incorporado, es la microscopía electrónica de barrido-transmisión con aberración corregida y detección de electrones a alto ángulo en campo oscuro.

3. Procedimiento para determinar la distribución de grafeno en materiales compuestos, según reivindicación 1, donde en el caso de marcar mediante la incorporación de nanopartículas a las monocapas de grafeno, la técnica recomendada para determinar la disposición en 3D de las nanopartículas es el seccionado mediante haces de iones focalizados y registro de imágenes de microscopía electrónica de barrido, de barrido-transmisión o de electrones retro-dispersos, para reconstruir posteriormente la distribución de nanopartículas en 3D.

4. Uso del procedimiento descrito en reivindicaciones anteriores, para materiales compuestos cuya matriz sea de cualquier naturaleza polimérica, metálica o cerámica, o cualquier otro material funcional o estructural, o combinación de dos o más de tales materiales.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201200235

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 02.03.2012

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SUBRAHMANYAM, K.S. et al. "A study of graphene decorated with metal nanoparticles" Chemical Physics Letters 03.08.2010 [online] Vol.497 páginas 70-75; apartados 2, 4.	1-4
A	AYALA, P. et al. "Decorating carbon nanotubes with nanosrtuctured nickel particles via chemical methods" Chemical Physics Letters 2006 Vol. 431 páginas 104-109; apartados 1-2.	1-4
A	JISOOK LEE et al. "Surface-Enhanced Raman Scattering of Single- and Few-Layer Graphene by the Deposition of Gold Nanoparticles" Chem. Eur. J. 2011 Vol. 17 páginas 2381-2387; apartados Introduction, Conclusion, Experimental Section.	1-4
A	C.N.R. RAO et al. "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial" Angwe. Chem. Int. Ed. 2009 Vol. 48 páginas 7752-7777; apartado 7.	1-4

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	Examinador	Página
16.10.2012	V. Balmaseda Valencia	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B31/00 (2006.01)
B82Y30/00 (2011.01)
G01N21/00 (2006.01)

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

C01B, B82Y, G01N

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.10.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-4	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-4	**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	SUBRAHMANYAM, K.S. et al. Chemical Physics Letters 03.08.2010 [online] Vol. 497 páginas 70-75.	
D02	AYALA, P. et al. Chemical Physics Letters 2006 Vol. 431 páginas 104-109.	
D03	JISOOK LEE et al. Chem. Eur. J. 2011 Vol. 17 páginas 2381-2387.	
D04	C.N.R. RAO et al. Angwe. Chem. Int. Ed. 2009 Vol. 48 páginas 7752-7777.	

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 procedimiento para determinar la distribución de grafeno en materiales compuestos.

En el documento D01 se estudia grafeno decorado con nanopartículas metálicas (Au, Ag, Pt y Pd). Dicho estudio comprende la obtención de composites grafeno-nanoparticulas que se estudian por microscopia electrónica de transmisión, microscopia de fuerza atómica, espectroscopia UV-VIS y espectroscopia Raman. Se comprueba como la fuerte interacción electrónica entre el grafeno y las nanopartículas metálicas implica cambios significativos sobre el espectro Raman del grafeno (apartado 2,4).

En el documento D02 describe un método alternativo de decoración de nanotubos de carbono con partículas de níquel nanoestructuradas. Los experimentos se llevan a cabo con nanotubos de carbono multipared y nanotubos de carbono multipared dopados con nitrógeno mediante spray pirolisis Se estudian los materiales resultantes mediante microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de alta resolución y técnicas de difracción electrónica (apartados 1-2).

El documento D03 se realiza un estudio comparativo sobre los efectos en la dispersión Raman aumentada superficialmente de una o varias láminas de grafeno modificadas con nanopartículas de oro. Se determina la condición óptima para dicha dispersión en función de la densidad de nanopartículas de oro y la longitud de onda de excitación (apartados Introduction, Conclusion, Experimental Section).

En el documento D04 se realiza una revisión del grafeno como nuevo nanomaterial bidimensional. En concreto, los grafenos u óxidos de grafeno decorados con nanopartículas de metales como Au o Pt ven sus intensidades Raman modificadas como consecuencia de la transferencia de carga de dichas nanopartículas (apartado 7).

Ninguno de los documentos D01-D04 divulga un procedimiento para determinar la distribución de grafeno en materiales compuestos que comprenda las etapas recogidas en las reivindicaciones 1-4 consiguiendo así determinar la disposición 3D de los átomos y con ello la distribución del grafeno dentro del material. 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 la presente invención es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)