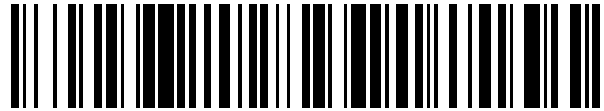


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 511**

21 Número de solicitud: 201531484

51 Int. Cl.:

**H05H 1/30** (2006.01)

**C01B 32/186** (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**14.10.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**20.04.2017**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA (100.0%)**  
**Avenida Medina Azahara, 5,**  
**14071 CÓRDOBA ES**

72 Inventor/es:

**RINCÓN LIÉBANA, Rocio;**  
**CALZADA CANALEJO, María Dolores y**  
**MELERO JIMÉNEZ, Cristóbal**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

54 Título: **DISPOSITIVO Y MÉTODO PARA LA SÍNTESIS DE GRAFENO EN POLVO A PARTIR DE UNA FUENTE DE CARBONO**

57 Resumen:

Dispositivo y método para la síntesis de grafeno en polvo a partir de una fuente de carbono.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de grafeno en polvo a partir de la descomposición de una fuente de carbono por un plasma de microondas a presión atmosférica. El plasma se genera en el extremo de un vástago por el que circula un gas inerte y al que se acopla le energía de microondas, procedente de un generador, a través de una guía de ondas. La fuente contenedora de carbono se vaporiza y se une a un gas de arrastre previamente a la introducción en el plasma donde se descompone. El grafeno se forma a la salida del plasma en forma de polvo sin ser necesaria la presencia de un sustrato ni la presencia de catalizador alguno. La presente invención se refiere además, al dispositivo generador de plasma donde tiene lugar el procedimiento de síntesis de grafeno.

ES 2 609 511 A1

## DESCRIPCIÓN

### DISPOSITIVO Y MÉTODO PARA LA SÍNTESIS DE GRAFENO EN POLVO A PARTIR DE UNA FUENTE DE CARBONO

#### Campo de la invención

5 La presente invención se encuadra en el campo de la producción de nanoestructuras de carbono y más especialmente se refiere a un procedimiento de síntesis de grafeno.

#### Estado de la técnica

10 El carbono puede presentar diferentes formas alotrópicas como diamante, grafito, grafeno, fullerenos, nanotubos de carbono o carbono amorfo. Los átomos de carbono se enlazan por hibridación de orbitales  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . Los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , forman un doble enlace carbono-carbono siendo uno de ellos un enlace tipo  $\sigma$  y otro tipo  $\pi$ . Para la hibridación  $sp^3$ , son cuatro los enlaces en forma tetraédrica lo que caracteriza al diamante.

15 De entre todas las formas en las que el carbono puede presentarse, el grafeno ha suscitado un enorme interés dadas sus específicas características como un área superficial específica de aproximadamente  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ; elevada conductividad térmica ( $\sim 5000 \text{ W/mK}$ ); considerable movilidad ( $\sim 200000 \text{ C}^2/\text{Vs}$ ), elevado módulo de Young ( $\sim 1.0 \text{ T Pa}$ ) y una transparencia de aproximadamente un 97%. Descripciones de las propiedades físicas y estructurales del grafeno pueden encontrarse en las siguientes publicaciones: a) Y. Wu et al., J. Appl. Phys. 108(2010) 071301, b) A.H.C. Neto et al. Rev. Mod. Phys. 81 (2009) 109  
20 and c) N.M.R. Peres, J. Phys: Condens. Matter 21 (2009) 323201.

Entre las potenciales aplicaciones del grafeno se encuentra su utilización en las denominadas pilas de combustible, como soporte del platino (Pt) en el cátodo de la pila donde se produce la reacción de oxidación del oxígeno; también formando parte de la estructura de baterías y supercondensadores, dadas sus características eléctricas. También  
25 se está investigando su participación como material de nanocomposites y la aplicación de estos nanocomposites en la depuración de aguas, en sensores de gas y sistemas de eliminación de compuestos orgánicos de elevada toxicidad.

Las propiedades del grafeno dependen sensiblemente del número de capas, la estructura de sus bordes, sus defectos, el encontrarse dopado o no con otras sustancias, etc, lo que a su  
30 vez es consecuencia de los procesos utilizados para su síntesis. Entre los procesos para su obtención se encuentran, por ejemplo, la exfoliación mecánica del grafito natural o sintético y

5 aquellos otros basados en el crecimiento de este tipo de nanoestructuras a partir de precursores orgánicos como alcoholes e hidrocarburos. Este último procedimiento incluye el crecimiento epitaxial, la deposición química por vapor (CVD), la grafitización en vacío de sustratos de silicio, etc., siendo necesario, en alguno de ellos, la contribución de un catalizador metálico al proceso de síntesis.

10 Sin embargo, en la actualidad, la tecnología basada en el uso de un plasma para la síntesis del grafeno está incrementando su interés. El plasma es un medio en el que se dan simultáneamente elevadas temperaturas y concentraciones de partículas altamente reactivas como electrones e iones, radicales libres y fotones energéticos (UV). La utilización del plasma como medio reactivo asegura un elevado nivel de control y reducción de riesgos actuando sobre las condiciones operativas.

15 En la síntesis del grafeno la temperatura ha demostrado ser un parámetro fundamental. Comparado con el CVD, en el que la activación térmica es necesaria para mantener la descomposición catalítica del precursor, en el caso del plasma, la descomposición del precursor se lleva a cabo por colisiones con las partículas energéticas del plasma, de ahí que los requerimientos para la activación térmica del proceso sea menor que el caso del CVD.

20 Tatarova et al. (Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 134101) han sintetizado grafeno a partir de moléculas de etanol vaporizadas e inyectadas en un plasma de microondas generado con plasma sin utilizar ningún catalizador como activador del proceso. Sin embargo, para la formación de este material fue necesario utilizar un sistema de control de temperatura externo con el objetivo de inducir la temperatura a la que el carbón en fase gas se transforme en carbono sólido y estructura típica del grafeno.

También destacan varias patentes en relación a la síntesis de grafeno:

25 a) US 2010/0301212 A1 en la que aparece diseñado un dispositivo y proceso para la producción de grafeno a partir de la vaporización y descomposición de gotas de alcohol introducidas en un plasma mediante un nebulizador. En este caso, el plasma se genera en un tubo de cuarzo, el cual, a su vez, se encuentra dispuesto en el interior de una guía de ondas de forma que el volumen del plasma queda confinado en el interior de la guía de  
30 ondas. La introducción del alcohol en forma de gotas en el plasma no permite conocer la cantidad exacta del mismo del que obtener el grafeno, no pudiendo establecer una relación directa entre el alcohol introducido y el grafeno sintetizado.

b) US2014/0170057 A1; en este caso, el plasma se forma en un tubo de cuarzo por lo que su configuración no corresponde a una antorcha. La fuente de carbono utilizada son hidrocarburos en forma gaseosa. El grafeno sintetizado se recoge sobre un tubo colector, que se haya introducido en el tubo donde se crea el plasma y concéntrico a éste. Este tubo  
5 colector actúa como catalizador para la formación del material nanoestructurado. Del material sólido recogido, solo el 30% es grafeno.

c) US2015/0079342 A1 (D.A. Boyd et al. 19 Marzo 2015); el plasma utilizado es un plasma de microondas a presión reducida, utilizando para ello una cámara donde se genera la  
10 descarga conectada a una bomba de vacío. La fuente de carbono es metano unido a una corriente de gases H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. El grafeno se forma sobre un sustrato de cobre en el interior de la cámara donde se crea el plasma, actuando este sustrato como catalizador para la síntesis de grafeno.

Existe pues la necesidad de proporcionar un procedimiento de síntesis de grafeno fácil, sencillo y en un solo paso, que no necesite estar complementado por ningún otro proceso  
15 físico o químico, que además sea económico y que pueda ser modificado en base a las condiciones operativas y a las necesidades de producción.

### **Descripción de la invención**

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica ya que proporciona un procedimiento de síntesis de grafeno en polvo por la descomposición de  
20 sustancias con contenido en carbono, en una sola etapa, basado en la utilización de un plasma de microondas a presión atmosférica, sin la complementariedad de ningún otro proceso físico o químico y sin necesidad de participación de ningún catalizador metálico, donde el volumen del plasma se extiende fuera de la guía de ondas mediante la que se aplica el campo electromagnético, de tal forma que el volumen se modifica en base a  
25 condiciones operativas de potencia y flujo de gas empleados para la generación del plasma. El grafeno sintetizado lo es en forma de polvo no siendo necesaria la utilización de un sustrato para su crecimiento.

Con esta invención se abarata el coste de producción del grafeno al no necesitar grafito como precursor, sistema de vacío, catalizadores metálicos, un sistema térmico externo para  
30 asegurar su formación y procesos de transferencia del grafeno desde el sustrato donde se produjo su síntesis.

Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo generador de plasma (de aquí en adelante, dispositivo de la presente invención) que comprende:

- un vástago en cuyo interior circula un gas plasmógeno y que en su extremo terminal comprende una boquilla donde se genera la antorcha del plasma;
- un reactor no metálico donde se aloja la boquilla del vástago y que comprende una apertura al exterior y al menos una apertura lateral donde se aloja un filtro y una ventana de cuarzo que recoge la radiación emitida por el plasma;
- un generador de energía) para la generación del plasma, y
- una guía de ondas.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de grafeno en polvo (de aquí en adelante procedimiento de la presente invención) a partir de una fuente de carbono en el dispositivo generador de plasma de la presente invención, en dicho procedimiento no se utiliza ningún tipo de catalizadores y comprende las siguientes etapas:

- a) generación de un plasma a presión atmosférica, a partir de un generador de energía,
- b) mezcla de la fuente de carbono en forma de gas con un gas plasmógeno, e incorporación de dicha mezcla al plasma generado en la etapa a),
- c) descomposición de la fuente de carbono en especies precursoras de grafeno,
- d) formación del grafeno en el filtro a partir de las especies precursoras obtenidas en la etapa c).

En una realización en particular, la etapa a) de generación de plasma se realiza mediante un generador de energía, operando en forma continua con una frecuencia de 2.45 GHz, una potencia de 350 W y utilizando un gas inerte como gas plasmógeno, preferentemente, el gas es un gas noble, más preferentemente es argón.

En una realización en particular, la fuente de carbono es un hidrocarburo lineal, cíclico o aromático con al menos un grupo funcional R-OH, preferentemente, la fuente de carbono es un alcohol, más preferentemente la fuente de carbono es etanol.

En una realización en particular, la etapa b) de mezcla del gas plasmógeno con la fuente de carbono se realiza en el vástago en cuyo extremo final se origina la antorcha de plasma.

En una realización en particular, la fuente de carbono se descompone en especies precursoras de grafeno C y C<sub>2</sub> en estado gaseoso.

En una realización en particular, la etapa d) de formación de grafeno se produce por enfriamiento de las especies precursoras de grafeno C y C<sub>2</sub>, en el filtro de la apertura lateral

del reactor, más en particular, la formación de grafeno se produce sin sustrato para la deposición y crecimiento del grafeno

5 En una realización más en particular, el dispositivo de la presente invención está constituido por una guía de ondas y un vástago metálico colocado perpendicularmente a la guía. La forma del vástago es la de un cilindro hueco terminado en una boquilla cónica de manera que el gas circula por su interior hasta llegar a la salida de dicha boquilla, lugar donde se genera la llama del plasma.

10 El vástago sirve para acoplar la energía transportada por la guía hasta el gas utilizado para la generación de la llama de la antorcha. La sección central de la guía de ondas está reducida en altura y lleva al punto de encuentro con la boquilla. La potencia de microondas alimenta la antorcha por un extremo de la guía de ondas mientras que en el otro extremo está terminado por un émbolo móvil que permite la adaptación de la impedancia.

15 Coaxialmente a la boquilla se dispone un reactor cilíndrico de vidrio con una salida superior en dirección axial abierta a la atmósfera y otras dos salidas laterales que sirven para poder introducir gases para controlar la atmósfera donde se genera la descarga y/o para acoplar un filtro donde se recoge el grafeno.

Más concretamente, el método de la invención se caracteriza por los siguientes pasos:

- 20 a) generación del plasma a presión atmosférica utilizando gas en donde dicha generación se lleva a cabo en un extremo de un vástago perpendicularmente acoplado a una guía de ondas que suministra al plasma la energía de microondas procedente del generador;
- b) mezcla de la sustancia contenedora de carbono, en fase gas, con un gas de arrastre e introducción de la mezcla de la fuente de carbono con un gas de arrastre en el plasma;
- 25 c) descomposición de la fuente de carbono por el plasma; y
- d) formación de grafeno a la salida del plasma y recogido en el filtro.

### **Descripción de las figuras**

La Figura 1 muestra un diseño esquemático del dispositivo de plasma para producir grafeno de acuerdo a la invención

30 La Figura 2 es un diseño esquemático de la parte del dispositivo de generación del plasma

La Figura3 es una imagen TEM del grafeno en polvo sintetizado

La Figura 4 es un espectro Raman del grafeno sintetizado

La Figura 5 es un resultado de un experimento TGA del grafeno sintetizado

La Figura 6 es un espectro XPS del grafeno sintetizado

### **Descripción detallada de la invención**

- 5 En la Figura 1 se recoge, de forma esquemática, el dispositivo generador de plasma de la presente invención utilizado para la producción de grafeno, dicho dispositivo comprende un vástago (1) hueco con un canal interior (3) por donde circula el gas plasmógeno para la formación del plasma, y la mezcla de dicho gas y la fuente de carbono previamente vaporizada, que se introduce en el plasma; dicho vástago, presenta en su extremo terminal
- 10 una boquilla de salida (2) donde se genera la antorcha de plasma; el dispositivo generador de plasma comprende a su vez un reactor (4) no metálico, donde se aloja la boquilla del vástago (2), que posee una doble función: mantener la estabilidad de la antorcha de plasma, protegiéndola de posibles corrientes de aire, y ser el lugar donde se forma el grafeno a partir de las especies precursoras en fase gaseosa, dicho reactor comprende una salida del
- 15 reactor abierta a la atmósfera (5) y al menos una salida lateral para controlar la atmósfera en la que se genera el plasma, permitiendo introducir o no, un gas igual o diferente al gas plasmógeno, y como posiciones de adaptación del filtro donde se recoge el material sintetizado; el reactor además comprende una ventana de cuarzo (7) para la recogida de la radiación emitida por el plasma durante el proceso de descomposición de los alcoholes
- 20 permitiendo un control del proceso de síntesis; el sistema generador de plasma, comprende un generador de energía de microondas (8) para la generación del plasma; el sistema comprende además, y una guía de ondas (9) de sección reducida que permite el acoplo de energía de microondas al gas que circula por el vástago para la formación del plasma a la salida de la boquilla (2).
- 25 En la Figura 2 se presenta, de forma más detallada, la parte del dispositivo donde se genera el plasma, donde (1) corresponde al vástago, principalmente fabricado en cobre, por el que circula la mezcla de gas y la fuente de carbono vaporizada, (2) boquilla en cuya salida se genera el plasma, (3) canal interior del vástago por el que circula el gas y la fuente de carbono vaporizada, y (9) guía de ondas para el transporte de energía de microondas
- 30 suministrada por un generador (8) a 2.45 GHz.

### **Explicación de una realización detallada de la invención**

Tal y como se muestra en las figuras adjuntas se presenta un método de producción de grafeno en polvo, en una sola etapa, sin utilizar procesos químicos complementarios, en ausencia de catalizadores metálicos, utilizando un alcohol como fuente de carbono y gas noble para el arrastre del alcohol y la creación del plasma.

5 a) Creación del plasma

En la realización práctica no limitativa, se empleó un plasma generado mediante un generador de energía (8) electromagnética denominado TIAGO, operando en modo continuo a una frecuencia de 2.45 GHz y una potencia de 350 W. La descarga fue generada utilizando argón de gran pureza (99.999%) como gas plasmógeno, el cual circuló por un vástago (1) cilíndrico hueco de cobre hasta llegar a la boquilla, de forma cónica, y cuyo orificio o boquilla de salida (2) fue de 1 mm de diámetro, lugar donde se generó a la antorcha de plasma. El flujo de argón utilizado para la creación del plasma fue de 0.5 L/min. Coaxialmente a la boquilla del generador, se dispuso un reactor (4) cilíndrico de vidrio con una salida abierta a la atmósfera (5), por lo que el plasma fue generado a presión atmosférica. Una de las misiones de este reactor fue la de evitar las inestabilidades de la llama del plasma por corrientes de aire.

b) Incorporación de la fuente de carbono al plasma

Como fuente de carbono se utilizó un alcohol, en particular, se utilizó el etanol que fue evaporizado mezclado con argón, como gas plasmógeno o de arrastre, e introducido en el plasma. Aunque en principio, pequeñas concentraciones de etanol líquido en el gas de arrastre podrían alcanzarse por burbujeo de una corriente del gas en el líquido a evaporar, para que el método propuesto fuera reproducible, se requiere controlar la temperatura a la cual se realiza la vaporización del alcohol para conocer la cantidad de alcohol introducida en el plasma.

25 Para conocer la cantidad exacta de alcohol introducida en el plasma y asegurar la reproducibilidad del proceso de esta invención, el alcohol fue vaporizado previamente y se mezcló con un gas inerte como gas de arrastre para, posteriormente, ser introducido en el plasma.

En esta realización práctica no limitativa se utilizó 2 g/h de etanol como fuente de carbono, que fue vaporizado y arrastrado con gas argón hasta la entrada del plasma. El flujo de gas argón empleado para el arrastre del etanol fue de 0.5 L/min. La vaporización del alcohol y su mezcla con el gas de arrastre, se realizaron utilizando un CEM (Controlled Evaporator Mixer) y estuvo compuesto por los siguientes elementos:

- sistema de presurización de líquido
- medidor de caudal másico de líquido por efecto Coriolis
- medidor/controlador de caudal másico de gas por efecto térmico
- mezclador- evaporador controlador, que está compuesto, a su vez, por una mezcladora de tres vías y un horno evaporador

La mezcla de etanol-argón, en fase gaseosa, se condujo, desde el sistema CEM, mediante un tubo de acero inoxidable hasta la entrada del plasma. Este tubo fue calefactado utilizando un cable calefactor y un controlador electrónico de temperatura mediante el cual se visualizó y reguló la temperatura para que la mezcla gaseosa se mantuviese a una temperatura por encima del punto de ebullición del alcohol, evitando problemas de condensación previos a la entrada de la mezcla etanol-argón en el plasma.

#### c) Síntesis de grafeno en polvo a la salida del plasma

Las moléculas de alcohol introducidas en el plasma fueron disociadas por colisiones con las partículas del plasma (electrones, iones y neutros) dando lugar a las especies C y C<sub>2</sub>, especies precursoras para la formación de la estructura característica del grafeno.

Estas especies C y C<sub>2</sub> generadas en el plasma fueron arrastradas a la salida de la descarga en fase gaseosa donde tuvo lugar el enfriamiento y la formación del grafeno, el cual fue arrastrado por el gas Ar, utilizado como gas plasmógeno, hacia el filtro colocado a la salida lateral del reactor (6) y a su vez con salida a la atmósfera.

No se utilizó ningún sustrato para la deposición y crecimiento del grafeno, siendo obtenido éste en forma de polvo, y tampoco se utilizó ningún sistema externo de control de temperatura de la zona externa al plasma donde se generó el grafeno.

#### d) Análisis del grafeno sintetizado

En la Figura 3 se muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material sintetizado en el ejemplo de la invención, observando la estructura típica de láminas de grafeno que constituyen el grafeno en polvo observado a nivel macroscópico.

El grafeno sintetizado también fue caracterizado por espectroscopia Raman (Figura 4). En el espectro se observa la banda 2D, característico del grafeno, localizado en 2677 cm<sup>-1</sup>, con una anchura a altura mitad (FWHM) de 51 cm<sup>-1</sup>, lo que indica que el grafeno es multicapa, con un número entre 5 y 7. La banda G se encuentra localizado en 1573 cm<sup>-1</sup> lo que muestra que el oxígeno procedente del etanol no se encuentra fijado en el grafeno por lo que el

- grafeno sintetizado no es grafeno oxidado. La aparición del pico D a  $1341\text{ cm}^{-1}$  y D' a  $1610\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la presencia de defectos en la estructura del grafeno. El cociente de la intensidades  $I_D/I_G$  de los picos D y G, respectivamente, suministra información sobre la calidad del grafeno sintetizado. El cociente entre las intensidades de los picos D y G del espectro Raman en el ejemplo de la invención corresponde a un valor de 0.47, que es menor que el cociente de las intensidades para esos mismos picos para grafeno sintetizado a partir de grafito reducido químicamente y al obtenido por PECVD. El resultado para el ejemplo de la invención muestra la buena calidad del grafeno sintetizado mediante el procedimiento propuesto.
- 5
- 10 La Figura 5 corresponde al resultado de un experimento TGA del grafeno sintetizado mostrando la homogeneidad de la muestra analizada y el casi despreciable contenido de carbono amorfo en el material sintetizado. El sólido formado a la salida del plasma contiene, aproximadamente, un 90% de grafeno.
- La Figura 6 muestra un espectro XPS del grafeno sintetizado donde no se observa la presencia de oxígeno fijado en el material, lo que indica la síntesis de grafeno y no de grafeno oxidado por el dispositivo y método de esta invención.
- 15

## REIVINDICACIONES

1. Dispositivo generador de plasma caracterizado por que comprende:
  - un vástago (1) en cuyo interior (3) circula un gas plasmógeno y que en su extremo terminal comprende una boquilla (2) donde se genera la antorcha del plasma;
  - 5    – un reactor no metálico (4) donde se aloja la boquilla del vástago (2) y que comprende una apertura al exterior (5) y al menos una apertura lateral (6) donde se aloja un filtro y una ventana de cuarzo (7) que recoge la radiación emitida por el plasma;
  - un generador de energía (8) para la generación del plasma, y
  - una guía de ondas (9).
- 10 2. Procedimiento para la síntesis de grafeno en polvo a partir de una fuente de carbono en un dispositivo generador de plasma según la reivindicación 1 caracterizado por que no comprende catalizadores y comprende las siguientes etapas:
  - a) generación de un plasma a presión atmosférica, a partir de un generador de energía (8);
  - 15    b) mezcla de la fuente de carbono en forma de gas con un gas plasmógeno, e incorporación de dicha mezcla al plasma generado en la etapa a)
  - c) descomposición de la fuente de carbono en especies precursoras de grafeno,
  - d) formación del grafeno en el filtro a partir de las especies precursoras obtenidas en la etapa c)
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la generación de plasma se realiza mediante un generador de energía (8), operando en forma continua con una frecuencia de 2.45 GHz, una potencia de 350 W y utilizando un gas inerte como gas plasmógeno.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el gas plasmógeno es un gas noble.
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la fuente de carbono es un hidrocarburo lineal, cíclico o aromático con al menos un grupo funcional R-OH.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa b) de mezcla del gas plasmógeno con la fuente de carbono se realiza en el vástago (1) en cuyo extremo final (2) se origina la antorcha de plasma.
- 30

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa d) de formación de grafeno se produce por enfriamiento de las especies C y C<sub>2</sub>, en el filtro de la apertura lateral (6) del reactor (4).

5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la etapa d) de formación de grafeno se produce sin sustrato para la deposición y crecimiento del grafeno.

FIG.1

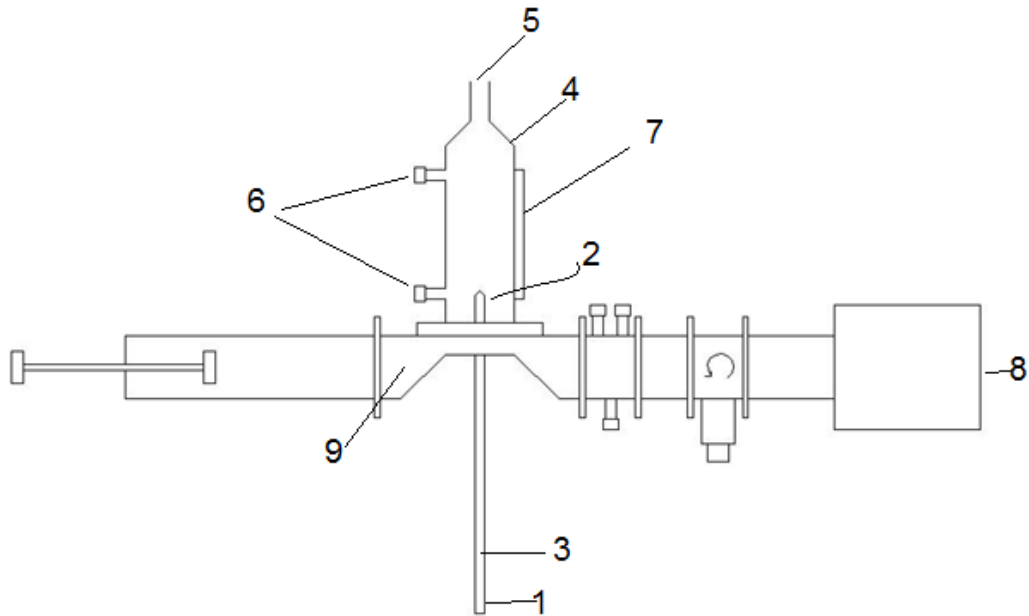


FIG.2

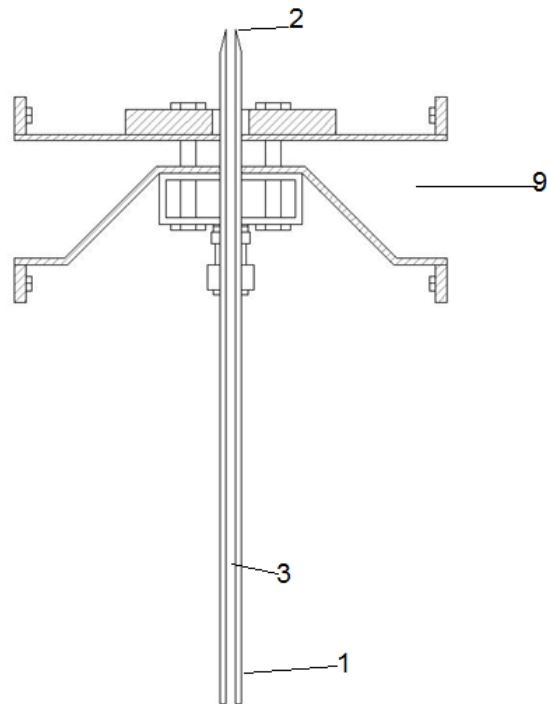


FIG. 3

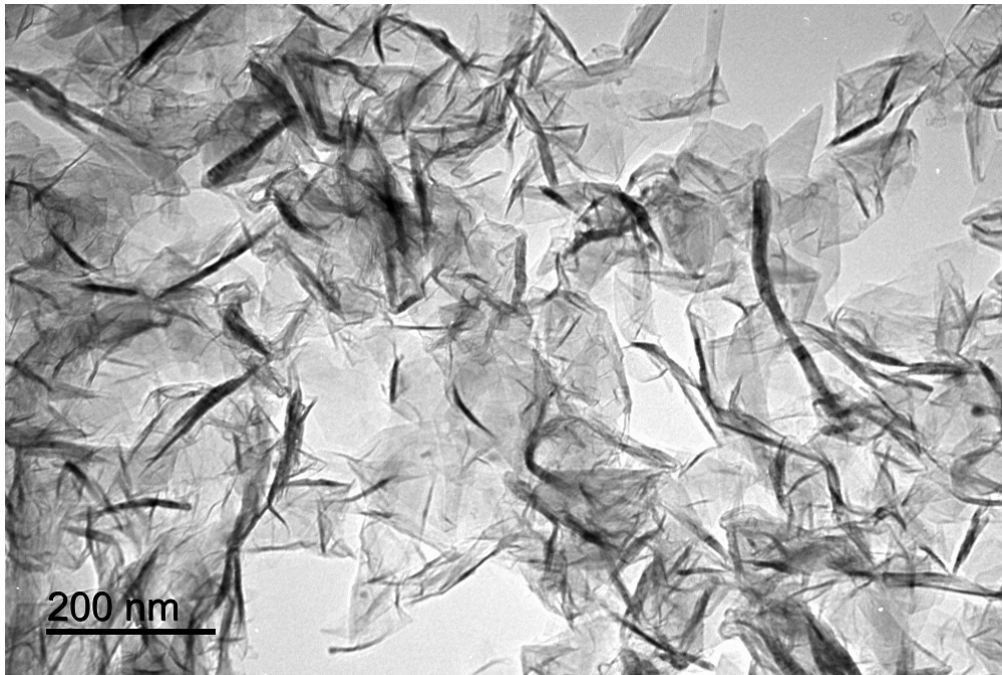


FIG. 4

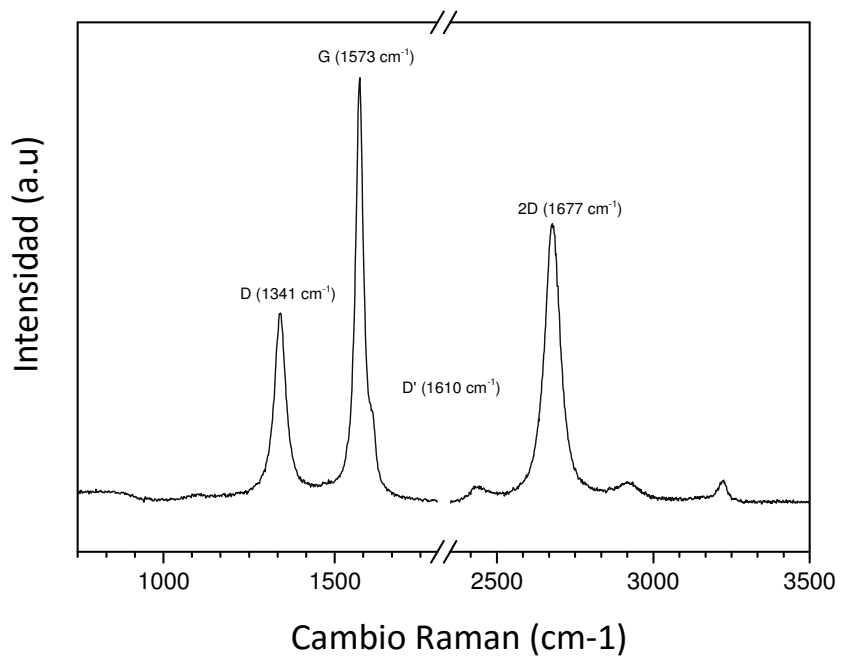


FIG. 5

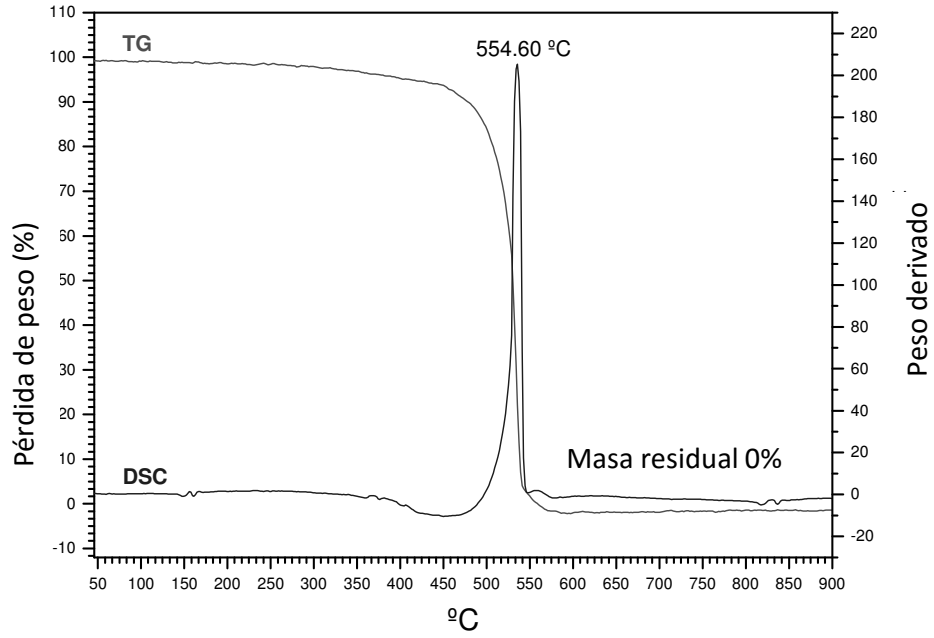
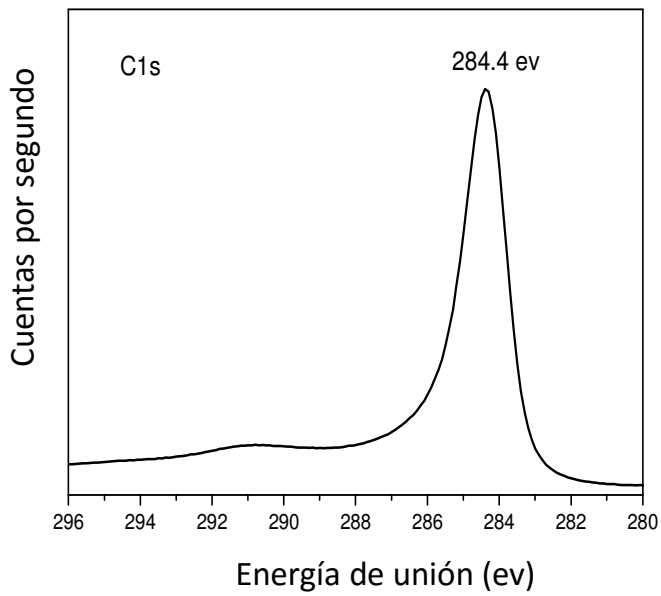


FIG. 6





21 N.º solicitud: 201531484

22 Fecha de presentación de la solicitud: 14.10.2015

32 Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: **H05H1/30** (2006.01)  
**C01B32/186** (2017.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	RINCÓN, R. et al., Synthesis of multi-layer graphene and multi-wall carbon nanotubes from direct decomposition of ethanol by microwave plasma without using metal catalysts, PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2015, Vol. 24, págs: 32005, Doi: doi:10.1088/0963-0252/24/3/032005. Págs. 2 y 3 y ref. [17].	1-8
X	JIMÉNEZ, M. et al.. Hydrogen production from ethanol decomposition by a microwave plasma: Influence of the plasma gas flow, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2013, Vol.38, págs: 8708-8719, Doi: doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.004 Kurt Erol; Sefa ?brahim. Fig.1.	1
X	RINCÓN, R. et al., Hydrogen production from ethanol decomposition by microwave plasma TIAGO torch, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2014, Vol: 39, págs: 11441 - 11453, Doi: doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.128 Kurt Erol; Sefa ?brahim. Fig.1.	1
A	TATAROVA, E. et al., Microwave plasma based single step method for free standing graphene synthesis at atmospheric conditions, Applied Physics Letters, 2013, Vol: 103, págs: 134101 (5 pp.), Doi: doi:10.1063/1.4822178.	1-8
A	EP 1734798 A1 (ADTEC PLASMA TECHNOLOGY CO LTD) 20/12/2006.	1-8

#### 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  
06.02.2017

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/4

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

C01B, H05H

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

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.02.2017

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-8	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-8	<b>NO</b>

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	RINCÓN, R. et al., Synthesis of multi-layer graphene and multi-wall carbon nanotubes from direct decomposition of ethanol by microwave plasma without using metal catalysts, PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2015, Vol. 24, páginas: 32005.	05.06.2015
D02	JIMÉNEZ, M. et al., Hydrogen production from ethanol decomposition by a microwave plasma: Influence of the plasma gas flow, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2013, Vol.38, páginas: 8708-8719.	02.06.2013
D03	RINCÓN, R. et al., Hydrogen production from ethanol decomposition by microwave plasma TIAGO torch, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 2014, Vol: 39, páginas: 11441 – 11453.	

**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 documento D01 (y también el D02, fig.1, y el D03, fig.1) divulga un dispositivo generador de plasma (página 2 y ref. [17]) que comprende un vástago en cuyo interior circula un gas plasmógeno (argón) y que en su extremo terminal comprende una boquilla donde se genera la antorcha del plasma; un reactor no metálico (reactor cilíndrico de vidrio) donde se aloja la boquilla del vástago y que comprende una apertura al exterior y al menos una apertura lateral donde se aloja un filtro y una ventana de cuarzo que recoge la radiación emitida por el plasma; un generador de energía (que opera en modo continuo a una frecuencia de 2,45 GHz); y una guía de ondas.

Por lo tanto a la vista de la información divulgada en el documento D01 se considera que el dispositivo de la invención recogido en la reivindicación 1 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

El documento D01 también divulga un procedimiento para la síntesis de grafeno en polvo a partir de una fuente de carbono (etanol) en un dispositivo generador de plasma que no utiliza catalizadores y que comprende la generación de una plasma a presión atmosférica a partir de un generador de energía; mezcla de la fuente de carbono en forma de gas con un gas plasmógeno (argón), que se mezclan en el vástago, e incorporación de dicha mezcla al plasma ya generado; descomposición de la fuente de carbono en especies precursoras de grafeno y formación del grafeno en el filtro.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en D01 se considera que el procedimiento de la invención, recogido en la reivindicación 2 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Las características técnicas adicionales del procedimiento recogidas en las reivindicaciones dependientes 3 a 8 también carecen de novedad y de actividad inventiva a la vista de la información divulgada en D01 (Arts. 6.1 y 8.1 LP).