

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 151**

21 Número de solicitud: 202030709

51 Int. Cl.:

C01B 32/19 (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

10.07.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

13.08.2020

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(70.0%)**

**Av. Séneca 2
28040 MADRID ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (30.0%)**

72 Inventor/es:

**MARÍN PALACIOS, María Pilar;
NAVARRO PALMA, Elena;
LÓPEZ SÁNCHEZ, Jesús;
PEÑA MORENO, Álvaro;
HORRILLO GÜEMES, Mari Carmen y
MATATAGUI CRUZ, Daniel**

54 Título: **Obtención a gran escala en un solo paso y a temperatura ambiente de material compuesto por pocas láminas de grafeno con un alto grado de defectos mediante molienda mecánica seca oscilatoria de alta energía**

57 Resumen:

Obtención a gran escala en un solo paso y a temperatura ambiente de material compuesto por pocas láminas de grafeno con un alto grado de defectos mediante molienda mecánica seca oscilatoria de alta energía.

La presente invención se encuadra dentro de la fabricación de materiales basados en grafeno en forma de polvo con escalabilidad industrial. Las partículas obtenidas son mesoporosas, están compuestas por pocas capas de grafeno con un alto grado de defectos con gran estabilidad química y pueden utilizarse en campos tecnológicos multidisciplinares como son catálisis, sensores selectivos de gases y materiales absorbentes de radiación electromagnética en la región de microondas.

ES 2 779 151 A1

DESCRIPCIÓN

Obtención a gran escala en un solo paso y a temperatura ambiente de material compuesto por pocas láminas de grafeno con un alto grado de defectos mediante
5 molienda mecánica seca oscilatoria de alta energía

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra dentro de la fabricación de materiales basados en
10 grafeno en forma de polvo con escalabilidad industrial. Las partículas obtenidas están compuestas por pocas capas de grafeno con un alto grado de defectos y con gran estabilidad química y pueden utilizarse en campos tecnológicos multidisciplinares como son la catálisis, la biomedicina, los sensores químicos o como materiales absorbentes de radiación electromagnética en la región de microondas.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En los últimos años se ha generado un gran interés comercial, científico y tecnológico en la producción de materiales bidimensionales como son el grafeno y compuestos
20 basados en grafeno (GBMs por sus siglas en inglés de *graphene-based materials*). Estos destacan principalmente por su alta densidad de portadores de carga, alta resistencia mecánica y alta estabilidad química [Geim, A. K., et al. (2007). *The rise of graphene*. Nature Materials, 6, 183–191. doi:10.1038/nmat1849]. Por ello, surge la necesidad de obtener estos interesantes materiales de manera reproducible, a gran
25 escala y que los procesos físicos y/o químicos de obtención sean relativamente sencillos y económicos.

Estrictamente hablando, el grafeno es una lámina de espesor monoatómico (en torno a 0.335 nm) compuesta por átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 con una estructura cristalográfica hexagonal. A su vez, existe también el grafeno bicapa, tricapa
30 y una gran cantidad de diferentes alótopos del carbono como son el grafito, los nanotubos de carbono o los fullerenos. Todos ellos conforman diferentes disposiciones nanoestructuradas que presentan propiedades físicas singulares y diferentes entre sí.

El grafeno monocapa posee propiedades muy superiores comparadas con otros materiales. Estas propiedades son su elevada movilidad de portadores de carga, su excelente conductividad térmica y/o su elevada resistencia mecánica. No obstante, el desarrollo de aplicaciones se ve limitado en algunos casos. Por otro lado, los GBMs
5 presentan propiedades que se pueden adaptar mejor a los requisitos que exigen las potenciales aplicaciones electrónicas. Estos son, por ejemplo, el grafeno bicapa, al que se le puede introducir un intervalo de energía prohibida mediante un potencial de barrera.

Ahondando en la familia de GBMs destacan también el apilamiento de pocas láminas
10 de grafeno (entre 3 y 10 capas) y las nanoplaquetas de grafeno. Estas nanoestructuras cumplen el papel de material de refuerzo en composites de matriz generalmente polimérica o metálica, donde mejoran las propiedades de conducción térmica o eléctrica, las propiedades mecánicas y/o la estabilidad química frente a la degradación ambiental.

15 Un material formado por pocas láminas de grafeno (FLG a partir de ahora por sus siglas en inglés *few-layer graphene*) está compuesto por un apilamiento ordenado entre 3 y 10 capas de grafeno según ISO/TS 80004-13:2017(E). Estas láminas nanoestructuradas se caracterizan por tener una alta superficie específica de interacción (superior al grafeno monocapa) y cuentan con un espesor cuya dimensión
20 se encuentra en la escala de pocos nanómetros o inferior. Estas láminas se pueden presentar aisladas o apiladas entre sí. Las propiedades físicas derivadas de los enlaces entre átomos de carbono más superficiales contenidos en la lámina, son distintas y difieren energéticamente de los enlaces entre átomos de carbono que constituyen el material masivo. Este hecho confiere al material obtenido unas
25 interesantes propiedades estructurales y unas propiedades electrónicas únicas. Además, presentan una gran versatilidad y aplicación industrial ya que las FLG se pueden disponer en forma de polvo. Aquí, se desvela el objetivo de la presente invención: la fabricación de FLG de manera homogénea, reproducible y con escalado industrial con buenas propiedades estructurales, eléctricas y gran estabilidad química.

30 El estado del arte relacionado con la fabricación de FLG puede dividirse en dos tipos de métodos: abajo-arriba (en inglés *bottom-up*) y arriba-abajo (en inglés *top-down*). Los métodos *bottom-up*, como son depósito químico en fase vapor o el crecimiento

atómico epitaxial capa a capa sobre un determinado sustrato, parten de un material con una escala de tamaño menor que el producto final. Con ellos se obtienen GBMs de alta calidad cristalina, pero presentan una alta complejidad técnica en su fabricación, como son el crecimiento de material en campanas de alto o ultra-alto vacío, o los tratamientos térmicos a altas temperaturas y/o tiempos elevados para obtener relativamente poca cantidad de material (crecidos sobre sustratos del orden de milímetros). Por tanto, estas vías no parecen adecuadas para la fabricación de FLG a gran escala que pueda satisfacer la demanda de este material en el futuro [Claudia Backes et al. (2020). *Production and processing of Graphene and related materials*. 2D Materials 7, 022001. doi:10.1088/2053-1583/ab1e0a].

Por otro lado, los métodos *top-down* parten generalmente de grafito en estado masivo como materia prima y buscan separar láminas de grafeno (o FLG) mediante exfoliación química o mecánica. Al contrario de los métodos *bottom-up*, el producto final posee una mayor cantidad de defectos, pero se obtienen grandes cantidades de material (varios gramos) con bajos costes de producción ya que se realizan generalmente a temperatura ambiente, sin emplear equipamiento de vacío y suponen una gran ventaja para la producción a gran escala [Claudia Backes et al. (2020). *Production and processing of Graphene and related materials*. 2D Materials 7, 022001. doi:10.1088/2053-1583/ab1e0a].

Dentro de la exfoliación de capas de grafeno por vía química, el método más ampliamente utilizado es el método Hummers modificado del original publicado en 1958 [William S. et al. (1958). *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the American Chemical Society 80, 1339-1339. doi:10.1021/ja01539a017]. Con este método se obtienen grandes cantidades de material de alta pureza, pero tiene la desventaja de conllevar una gran cantidad de pasos químicos (alguno de ellos implica el aumento de temperatura espontáneo hasta los 100 °C). Además, se utilizan disolventes y agentes fuertemente reductores y oxidantes. Estos son potencialmente peligrosos y suponen una dificultad añadida para la producción a escala industrial.

En cuanto a la exfoliación de capas de grafeno por vía física, destaca la molienda mecánica oscilante realizada en molinos de bolas. Esta técnica reduce de manera efectiva el tamaño de partícula y se utiliza habitualmente en procesos industriales a gran escala debido a su bajo coste, su temperatura de operación cercana a la del

ambiente, su sencillez de funcionamiento, y su gran versatilidad en los parámetros de fabricación (por ejemplo, utilización de precursores en forma de polvo y/o variación de la frecuencia de oscilación para reducir el tamaño físico de partícula a la carta).

5 Existen procesos de molienda mecánica por vía húmeda (como los descritos en los documentos CN107973293A, CN110117006A o WO2017128929A1) donde se utiliza algún tipo de disolvente (en ocasiones combinados con otros aditivos), para asistir al proceso de exfoliación. En este caso es necesario un proceso de purificación posterior que separe la fase sólida del disolvente.

10 En la molienda mecánica por vía seca no se utilizan disolventes, aunque es posible utilizar aditivos para asistir la exfoliación (como se describe, por ejemplo, en el documento CN106744877A). La utilización de aditivos aumenta la complejidad del proceso, los materiales utilizados y, en algunos casos, pueden comprometer las características del producto final. Algunos aditivos empleados en molienda mecánica por vía seca son: i) hielo seco [Jeon, I. Y., et al. (2012). *Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling*. PNAS 109, 5588-5593. [doi:10.1073/pnas.1116897109](https://doi.org/10.1073/pnas.1116897109)]; ii) ácidos grasos (WO 2017/105208 A1); iii) aditivos basados en anillos aromáticos (WO 2017/056086 A1). El material obtenido de estas investigaciones presenta defectos y/o modificaciones en las propiedades químicas. Además, para eliminar su presencia en el producto final, pueden ser necesarios procesos adicionales a la fabricación de FLG. 20 Por ejemplo, para retirar el cloruro de amonio (NH₄Cl) se requiere un tratamiento térmico a 800 °C durante 1 hora en atmosfera de nitrógeno [D. Liu, D., et al. (2015). *Scalable production of wrinkled and few-layered graphene sheets and their use for oil and organic solvents absorption*. Physical Chemistry Chemical Physics, 19, 6913-6918. [doi:10.1039/C4CP05864J](https://doi.org/10.1039/C4CP05864J)]; o en cambio, en la patente WO 2017/056086 A1, se 25 realizan procesos de filtrado y lavado en agua para obtener nanoplaquetas de grafeno y eliminar compuestos aromáticos añadidos.

Según lo expuesto, los métodos que existen actualmente para fabricación a gran escala de FLG a partir de escamas de grafito mediante molienda mecánica oscilante de alta energía presentan el inconveniente de requerir tratamientos previos, 30 tratamientos térmicos o la presencia de aditivos o disolventes, que complican el proceso.

Por tanto, sería deseable un método de fabricación sencillo, en un solo paso, económico y aplicable a gran escala.

La presente invención recoge un método que reúne estas características deseadas mediante la elección de un precursor de grafito con escamas de un tamaño específico
5 y unas condiciones concretas de molienda mecánica oscilante de alta energía.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método de molienda mecánica oscilante de alta
10 energía usando como precursor grafito monocristalino en forma de escamas de tamaño comprendido entre 2 y 50 μm y espesores de pocas decenas de nanómetros. Esta molienda se realiza en un ambiente seco, a temperatura ambiente, sin aditivos químicos ni tratamientos térmicos posteriores que permite obtener rápidamente y a gran escala, un material basado en FLG para su uso en potenciales aplicaciones.

15 El enfoque desarrollado en la presente invención se basa en este método de molienda mecánica oscilante de alta energía y aprovecha la naturaleza laminar del grafito en estado masivo para exfoliar material de reducidos tamaños en forma de FLG. Los enlaces π - π formados entre láminas, son generalmente más débiles que los enlaces covalentes procedentes de los átomos de carbono constituyentes de la red. Por tanto,
20 el material experimenta una reducción de tamaño “anisotrópica” con tendencia a la exfoliación durante la molienda. Además, una vez exfoliado el material, este método presenta una gran ventaja para formar materiales ricos en FLG ya que éstos tienden a organizarse en forma de apilamientos.

En la presente invención no se emplean ni disolventes ni aditivos químicos lo que a
25 gran escala supondría un proceso de fabricación ágil y simple. Este tipo de molienda seca sin aditivos ya se ha empleado anteriormente para obtener óxido de grafeno. Como novedad en este trabajo se emplea un precursor de grafito monocristalino en forma de escamas al que debe aplicarse un control muy preciso de la energía del proceso de molienda que debe estar comprendida entre 1000 y 1500 revoluciones por
30 minuto (rpm). Además, la molienda se realiza en un recipiente metálico recubierto de un material que posee una dureza de Knoop superior a 1.000 kg/mm².

Con este enfoque se obtienen directamente FLG de mayor calidad cristalina que los obtenidos por los otros métodos anteriormente descritos. Este enfoque es contrario a las investigaciones realizadas en este material donde principalmente se busca exfoliar FLG con bajas energías de molienda (<300 rpm) y se obtienen bajas cantidades de este material nanoestructurado [Zhu, H., et al. (2016). *One-step preparation of graphene nanosheets via ball milling of graphite and the application in lithium-ion batteries*. Journal of Materials Science, 51, 3675–3683. doi:10.1007/s10853-015-9655-z].

El material resultante de la presente invención presenta gran número de defectos estructurales y una fuerte tendencia a la aglomeración entre nanopartículas. Sin embargo, estas características resultan ventajosas y esta nanoestructuración efectiva del grafito en FLG tiene una gran cantidad de aplicaciones, como son los sensores resistivos de gases

Descripción detallada de la invención

La presente invención detalla un nuevo método de producción de FLG con un alto grado de defectos mediante molienda seca de alta energía sin aditivos y a temperatura ambiente desde un precursor de grafito en forma de escamas monocristalinas. El material se obtiene en un solo paso y presenta fácil escalado industrial. Además, muestra propiedades físicas que lo hacen apropiado para su uso como sensor resistivo selectivo de gases o como material absorbente de radiación en el rango de las microondas.

El procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a) El proceso se realiza en un molino de bolas de movimiento oscilante únicamente a partir de grafito monocristalino en forma de escamas. Este precursor posee entre 2 y 50 μm de longitud y con un espesor menor de 100 nm.
- b) El precursor se introduce en un recipiente metálico cuyo interior está recubierto de carburo de tungsteno para evitar contaminación y/o formación de fases no deseadas.

- 5
- c) Se añade una bola de carburo de tungsteno que cumple una relación de volumen con el polvo de grafito precursor de aproximadamente 1:1 y con el recipiente contenedor de aproximadamente 1:50.
- d) Se cierra el recipiente y se introduce en los enclaves del molino para proceder a la molienda oscilante de alta energía.
- e) La frecuencia debe estar comprendida entre 15 y 30 Hz, preferiblemente 25 Hz. Estos valores implican unas frecuencias de oscilación entre 1000 y 1500 rpm. El proceso se realiza en condiciones de temperatura y presión ambientales.
- 10
- f) Para la obtención de muestras homogéneas con gran cantidad de FLG, el tiempo de proceso de molienda debe estar comprendido entre 100 y 240 minutos. Se incluyen pausas entre 15 y 30 minutos para llegar a la termalización del material y del equipo de molienda a temperatura ambiente y evitar así aumentos indeseados de la temperatura dentro de los tarros generados por la fricción durante la molienda seca oscilante. En
- 15
- caso contrario, podría afectar negativamente al proceso de exfoliación efectiva de FLG y/o generación de fases secundarias no deseadas.

20

Las muestras en forma de polvo obtenidas poseen propiedades estructurales propias de FLG. Estas FLG poseen entre 3 y 10 capas de grafeno, no se encuentran oxidadas por el proceso de molienda, presentan defectos estructurales y poseen una absorción electromagnética con un máximo en torno a 260 nm (región ultravioleta). Todas estas propiedades son la base de su aplicación en los campos tecnológicos mencionados anteriormente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La Figura 1 muestra la estructura cristalina, la morfología y el tamaño del grafito precursor de partida en forma de escamas mediante imágenes de MET (Figuras a y b) y MEB (Figura c).

5 La Figura 2 muestra los patrones de DRX del grafito precursor y de su evolución en función del tiempo de molienda desde 20 minutos hasta 300 minutos.

La Figura 3 muestra imágenes de MET para muestras preparadas con diferentes tiempos de molienda: (a) 150 minutos, (b) 240 minutos y (c) 300 minutos.

La Figura 4 muestra los espectros de absorción ultravioleta-visible del grafito precursor y para distintos tiempos de molienda comprendidos entre 20 y 300 minutos.

10 La Figura 5 muestra la caracterización realizada mediante MCR: (a) Evolución de los espectros Raman promedio desde el grafito de partida hasta 300 minutos de molienda, (b) relación entre las amplitudes de las bandas D y G, y (c) representación de la relación de amplitudes de las bandas D y G entre la relación de amplitudes de las bandas D' y G. En la Figura c se indican las regiones donde se obtienen valores propios de
15 de (i) grafito en estado masivo y de (ii) GBMs.

La Figura 6 muestra dos patrones de DRX de muestras obtenidas a dos frecuencias de oscilación durante 240 minutos de molienda. El patrón superior se corresponde para una muestra preparada a 250 rpm y el patrón inferior se corresponde a 1500 rpm.

20 La Figura 7 muestra dos patrones de DRX de muestras obtenidas a una frecuencia de oscilación de 1500 rpm durante 120 minutos de molienda teniendo en cuenta una bola (patrón inferior) o dos bolas (patrón superior) como cuerpos moledores.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

25 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

Ejemplo 1.

Este ejemplo se refiere a la obtención de muestras mesoporosas de polvo compuesto por FLG con un alto grado de defectos dependiendo del tiempo de molienda realizada a 1500 rpm (25 Hz).

5 La morfología y propiedades estructurales del grafito de partida se estudian mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB) (Figura 1). En ellas se observa que el grafito de partida posee forma de escamas y está constituido por partículas monocristalinas de dimensión lateral entre 2 y 50 μm con un espesor menor de 100 nm.

10 Sobre este material, se realiza la molienda en un molino vibratorio oscilante (MM400, Retsch GmbH.) a 25 Hz (1500 rpm) desde 20 hasta 300 minutos, con un recipiente metálico cuyo interior está recubierto de carburo de tungsteno y una bola compuesta del mismo material. Se establece una relación de masas grafito:bola de 1:25 utilizando 1 g de grafito natural en forma de escamas ("Graphite flake" de Alfa Aesar). Durante la molienda, se llevan a cabo interrupciones cada 20 minutos con el fin de controlar y
15 ayudar a que la temperatura del recipiente sea cercana a la temperatura ambiente.

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) correspondientes al grafito de partida y en función de molienda desde 20 hasta 300 minutos. En el patrón de DRX correspondiente al grafito de partida se observan las reflexiones pertenecientes a grafito policristalino y un extenso máximo localizado entre
20 2° y 10° característico de estructuras mesoporosas irregulares. Según avanza la molienda, se observa una disminución progresiva de la intensidad de los máximos. Particularmente, el máximo de difracción localizado a 26.5° se corresponde con la familia de planos (002) del grafito y está relacionado con el orden cristalino en la dirección de apilamiento (Z). Cuanto menor sea su intensidad, menor es el porcentaje
25 de grafito en estado masivo presente en las muestras. Esta tendencia, sumada a un desplazamiento hacia menores valores de 2θ , es la traza que indica la transformación del grafito de partida en forma de escamas hacia materiales con propiedades estructurales similares al grafeno ($\sim 24^\circ$). Por otro lado, no se observa ningún máximo característico del óxido de grafeno (11.5°) ni de ningún otro compuesto oxidado que
30 pueda hacer devaluar las propiedades físicas de las muestras fabricadas.

Como ejemplo de obtención de FLG se muestran imágenes de MET para los tiempos de molienda de 100, 240 y 300 minutos (Figura 3). En todos los casos estudiados se observan gran cantidad de FLG orientadas con respecto al haz de electrones del microscopio. Según avanza el tiempo de molienda, el número de capas que componen las FLG disminuye y se observan signos evidentes de aglomeración de nanoestructuras en el caso de 300 minutos. Estos signos de aglomeración no implican que se destruya la estructura de las FLG.

Las propiedades de absorción electromagnética en el rango ultravioleta-visible muestran un único máximo de absorción en torno a 265 nm (Figura 4). Este máximo se asocia a excitaciones características de materiales basados en grafito y grafeno sin productos oxidados. Estos resultados apoyan los obtenidos mediante DRX (Figura 2).

Por último, la microscopía confocal Raman (MCR) es capaz de discernir entre diferentes compuestos de grafito y GBMs. En la Figura 5a se representan los espectros promedio obtenidos de diferentes zonas representativas de las muestras. Se identifican las bandas D, G, D' y 2D. Cuando se forman GBMs se produce un desplazamiento hacia menores frecuencias de las bandas G y 2D. Esto ocurre para tiempos de molienda superiores a 80 minutos. A partir de este tiempo las muestras presentan una alta cantidad de FLG. Además, se representan las relaciones entre las amplitudes de las bandas D y G frente al tiempo de molienda. Los valores calculados a partir de 80 minutos de molienda son típicos de GBMs. En relación a la naturaleza de los defectos, la representación de la relación de amplitudes entre D y G en función de la relación de amplitudes entre D' y G, pone en evidencia valores típicos de GBMs con cierto grado de hibridación sp^3 a tiempos de molienda por encima de 180 minutos. Por debajo de este valor, los defectos formados son preferentemente vacantes de carbono en la estructura de los GBMs fabricados en la presente invención.

Este hecho junto a su nanoestructuración hace que sean potencialmente empleables en aplicaciones catalíticas, sensores químicos y/o resistivos y absorción de microondas (entre otras aplicaciones).

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a la obtención de FLG con un alto grado de defectos

dependiendo de la frecuencia de oscilación del tiempo de molienda.

El proceso de fabricación de la muestra obtenida en este ejemplo de aplicación es igual que el descrito en el ejemplo 1, salvo que la frecuencia de oscilación empleada en el proceso de molienda es de 250 rpm. Con este ejemplo se pretende reivindicar
 5 que para frecuencias inferiores a 1500 rpm no se obtienen GBMs de alta pureza empleando los mismos tiempos de molienda, como sí ocurre en el ejemplo 1.

En la Figura 6 se representa los DRX correspondientes a 240 minutos de molienda con frecuencias de oscilación de 250 y 1500 rpm a modo de ejemplo. El patrón de DRX correspondiente para una frecuencia de oscilación de 250 rpm manifiesta
 10 características de grafito en estado masivo con un máximo pronunciado en torno a 26.5° (Figura 6, patrón DRX superior). Éste está acompañado de un hombro (en torno a 25°), atribuido a compuestos basados en grafito con diferente tamaño de dominio cristalino al grafito de partida. Estas características conducen a muestras con un alto grado de heterogeneidad si se compara con la muestra obtenida para una frecuencia
 15 de 1500 rpm (Figura 6, patrón DRX inferior). El patrón de DRX obtenido para esta última frecuencia de oscilación no presenta características de una doble distribución de tamaños y se demuestra la formación completa de FLG junto a la caracterización proporcionada en el ejemplo 1 (Figuras 2-5).

Ejemplo 3

20 **Este ejemplo se refiere a la obtención de FLG con un alto grado de defectos dependiendo de la utilización de una o dos bolas durante el proceso de molienda.**

Para comprobar si la formación de FLG se produce de manera efectiva introduciendo una o dos bolas como cuerpos molidores del grafito de partida, se fabrican dos muestras con idénticos tiempo de molienda de 120 minutos y frecuencia de oscilación
 25 de 1500 rpm. Es decir, las mismas condiciones que las empleadas en el ejemplo 1, pero con la adición de una bola extra.

La Figura 7 muestra los patrones de DRX obtenidos para una (patrón inferior) y dos bolas (patrón superior). Si se atiende a los máximos de difracción característicos del grafito (marcados con "+"), no existen grandes diferencias entre ambas y poseen el

mismo grado de grafitización en los dos casos. El grado de grafitización se puede comparar a través de la relación de intensidades entre la reflexión de los planos (002) y (101) (en torno a 44°). Este valor es cercano a ~ 11.1 en los dos casos y, por tanto, no existen diferencias en relación a los compuestos de grafito observados. Sin embargo, en el caso de dos bolas, surgen tres máximos de difracción adicionales marcados con una "x" en el patrón superior de la Figura 7. Los máximos marcados como "x" se corresponden a partículas de carburo de tungsteno y, por tanto, hay una contaminación no deseable que puede repercutir en cualquier aplicación tecnológica mencionada en las secciones anteriores. Como consecuencia, solamente se debe emplear como cuerpos molidores el uso de una bola de carburo de tungsteno.

REIVINDICACIONES

1. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG) con alto grado de defectos a partir de grafito por molienda de bolas de alta energía por movimiento oscilante en seco caracterizado porque:
 - el precursor es grafito en forma de escamas con una longitud comprendida entre 2 y 50 μm y un espesor menor de 100 nm, y la molienda se realiza en un recipiente metálico recubierto de un material que posee una dureza de *Knoop* superior a 1.000 kg/mm² en presencia de bolas del mismo material, con una frecuencia de oscilación entre 1.000 y 1.500 rpm y una relación de masas entre la bola o bolas y el grafito empleado de entre 1:20 y 1:30.
2. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicación 1, porque el proceso de molienda se realiza a temperatura y presión ambiente, en atmósfera inerte y sin aditivos ni tratamientos de procesado posteriores.
3. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicación 1, donde las escamas de grafito son monocristalinas.
4. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicación 1, donde la relación de masas entre el grafito y la bola o bolas empleados es preferiblemente 1:25.
5. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicaciones anteriores, donde el material que recubre el recipiente metálico y forma las bolas es carburo de tungsteno.
6. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicación 5, donde molienda se realiza con una única bola de carburo de tungsteno.
7. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicación 6, donde la bola posee una relación de volumen de entre 0,8:1 y

1,2:1, preferiblemente 1:1 con respecto al grafito empleado y de volumen de entre 1:48 y 1:52, preferiblemente 1:50 con respecto al recipiente contenedor.

- 5
8. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicaciones anteriores, donde el tiempo de molienda varía entre 20 y 300 minutos para obtener estructuras mesoporosas.
- 10
9. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicación 8, donde el tiempo de molienda varía entre 20 y 100 minutos para obtener distribuciones de tamaño distintas correspondientes al grafito de partida y a FLG.
- 15
10. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicación 8, donde el tiempo de molienda varía entre 120 y 300 minutos para obtener distribuciones de tamaño homogéneas correspondientes a FLG.
- 20
11. Método de producción a gran escala de grafeno de pocas capas (FLG), según reivindicación 8, donde se obtiene FLG con un espesor comprendido entre 3 y 10 capas de grafeno según el tiempo de molienda de forma que el número de capas disminuye según aumenta el tiempo de molienda.

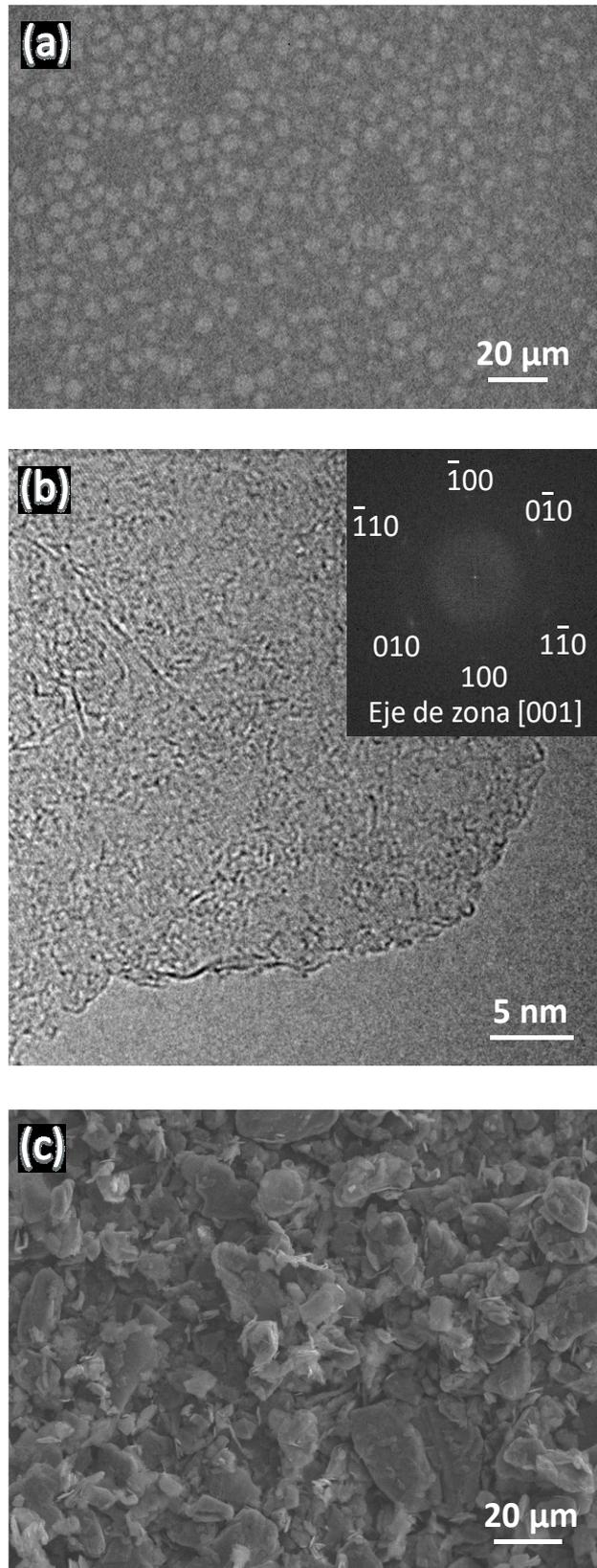


Figura 1

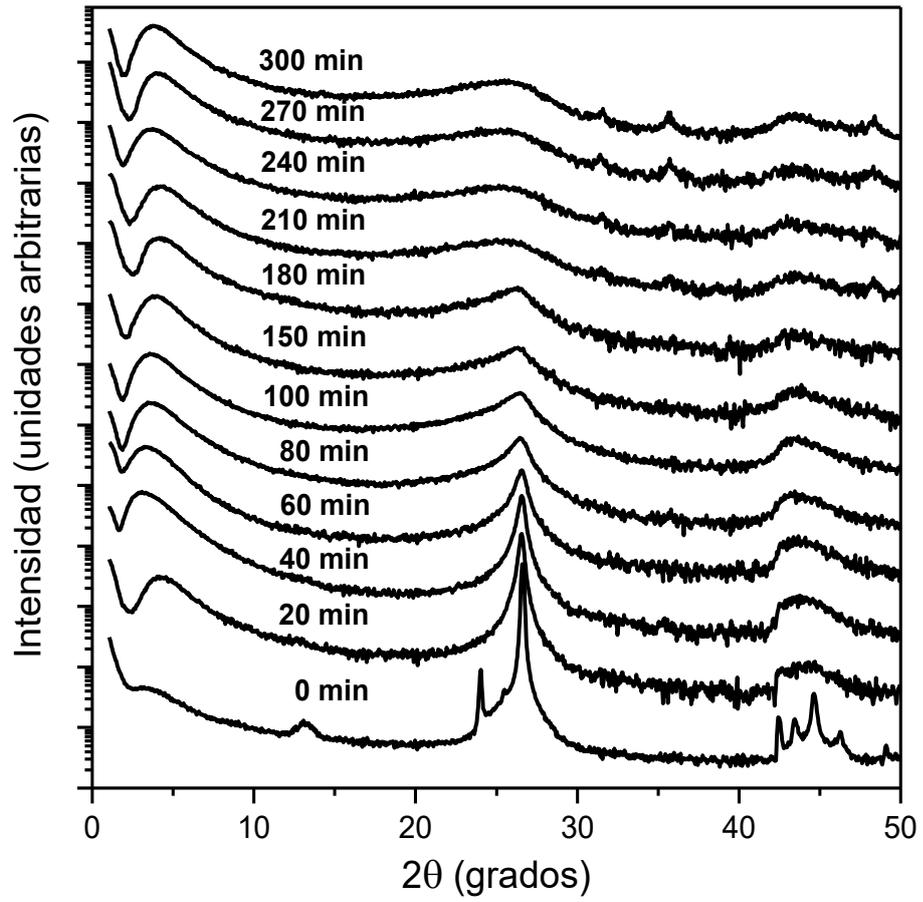
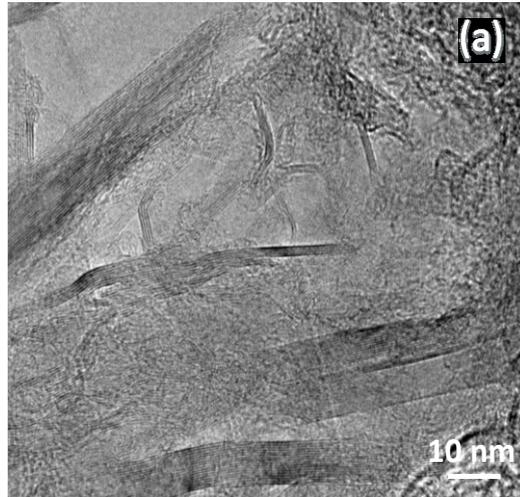
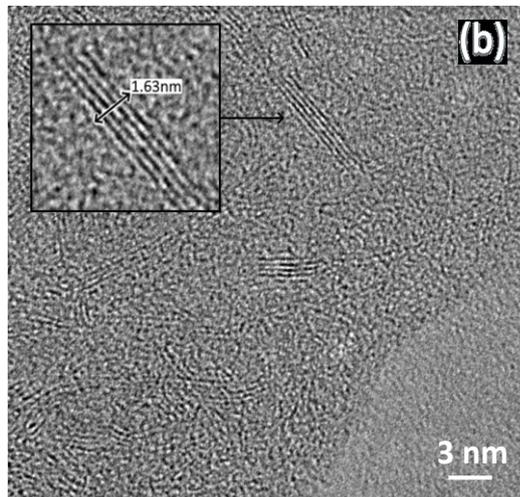


Figura 2

150 min



240 min



360 min

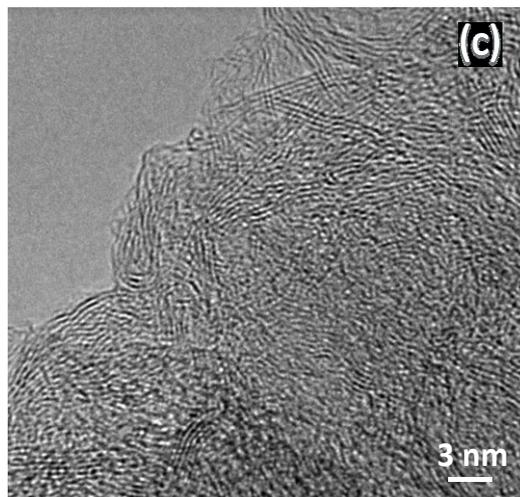


Figura 3

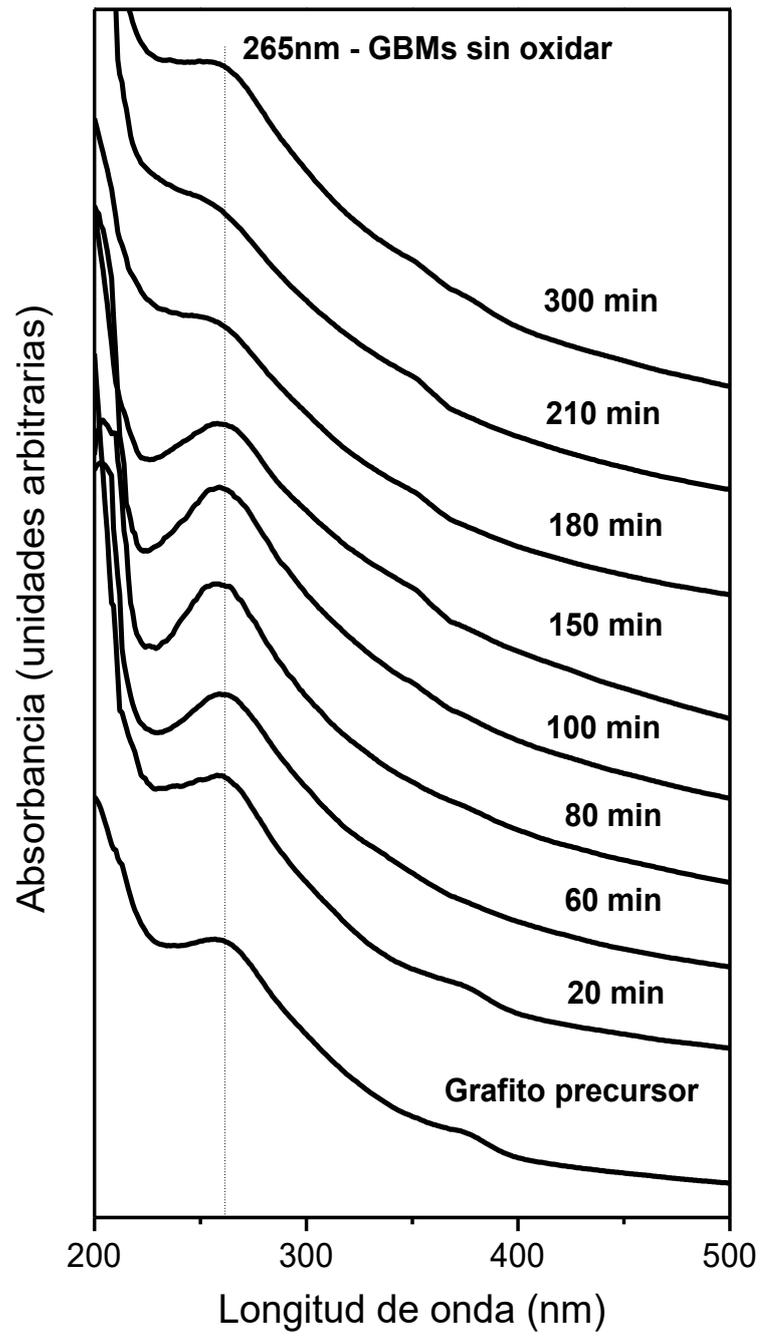


Figura 4

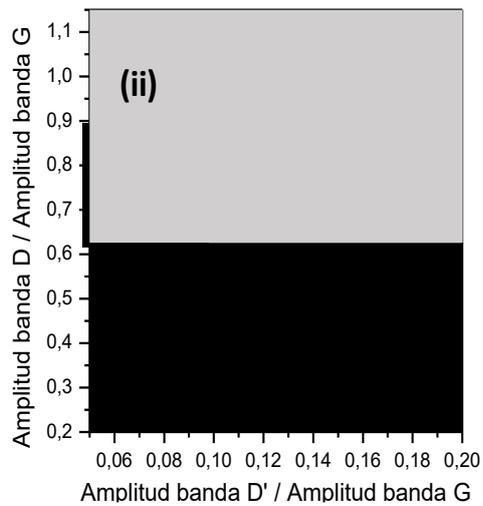
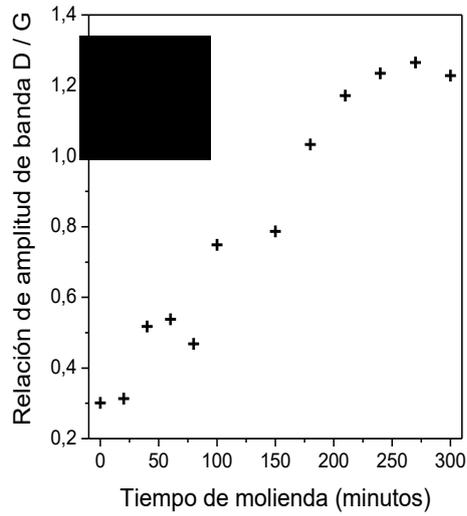
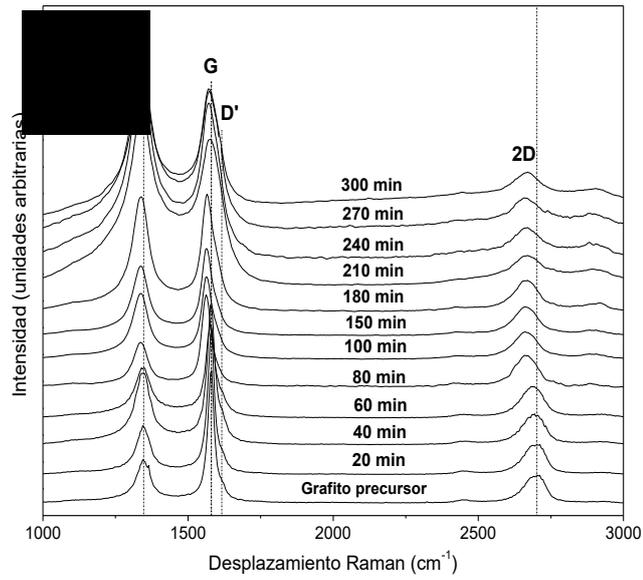


Figura 5

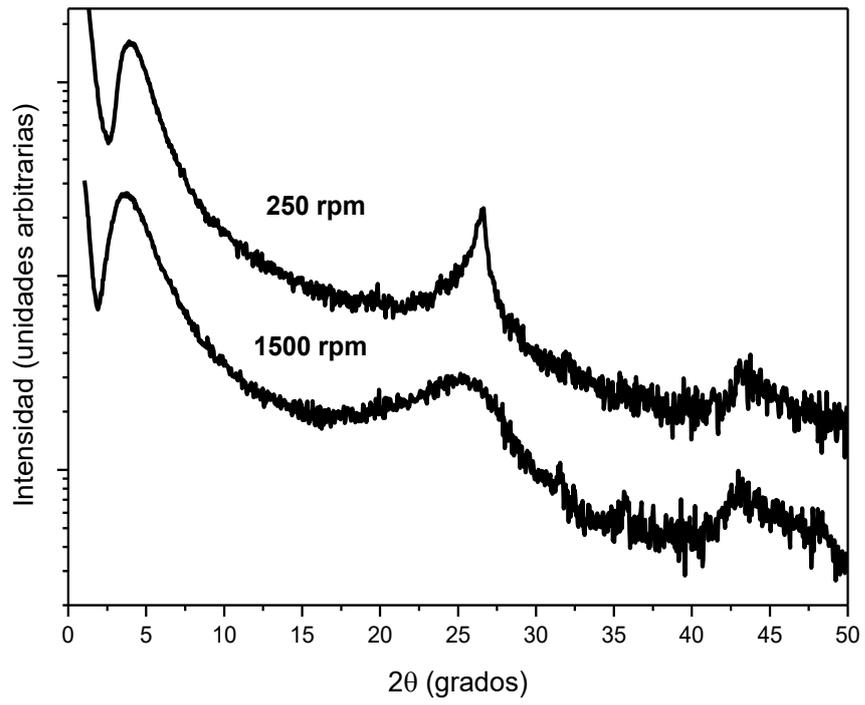


Figura 6

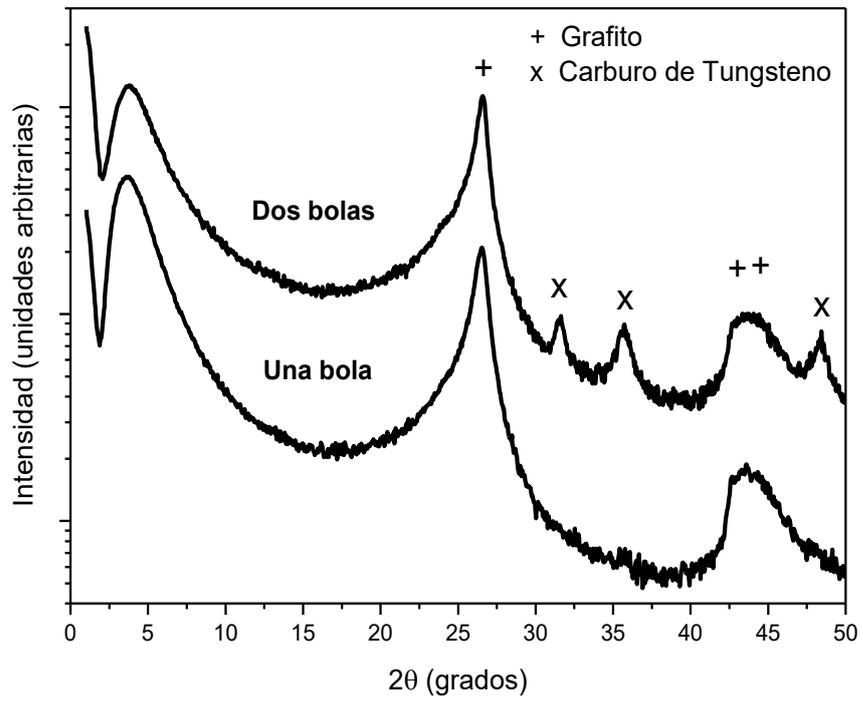


Figura 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 202030709

②² Fecha de presentación de la solicitud: 10.07.2020

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C01B32/19** (2017.01), **B82Y40/00** (2017.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2017056086 A1 (B G NEGEV TECH AND APPLICATIONS LTD AT BEN-GURION UNIV) 06/04/2017, todo el documento.	1-11
A	WO 2017105208 A1 (CENTRO DE INVESTIGACION EN QUMICA APLICADA) 22/06/2017, Todo el documento.	1--11
A	CN 106744877 A (CHENGDU NEW KELI CHEM SCI CO) 31/05/2017, Todo el documento.	1-11

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
03.08.2020

Examinador
C. Espejo Rodriguez

Página
1/2

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

C01B, B82Y40/00

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

INVENES, EPODOC