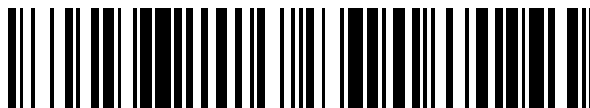


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 691**

21 Número de solicitud: 202231002

51 Int. Cl.:

C01B 32/186 (2007.01)

B01D 67/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.11.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.07.2024

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID (100.0%)
Plaza del Colegio de Santa Cruz 8
47002 Valladolid (Valladolid) ES

72 Inventor/es:

DE LA FUENTE BALLESTEROS, Adrián

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MEMBRANAS DE GRAFENO NANOPOROSAS, MEMBRANAS OBTENIDAS Y SU USO**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de membranas de grafeno nanoporosas, membranas obtenidas y su uso. La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de membranas de grafeno nanoporosas, que comprende las siguientes etapas: a) proveer un sustrato metálico y pretratarlo con al menos un disolvente en atmósfera de N₂; b) recocer el sustrato pretratado de la etapa a) a una temperatura de 1000°C en atmósfera de H₂; y c) poner en contacto el sustrato de la etapa b) con una mezcla de CH₄/H₂ durante un tiempo de 30 minutos, a 1000°C y a presión atmosférica para llevar a cabo la deposición de láminas de grafeno sobre el sustrato. El procedimiento de la presente invención es respetuoso con el medio ambiente y el material obtenido presenta un rendimiento alto, así como unas altas prestaciones (flexible, resistente y larga vida útil) para su uso como filtro para purificación de agua.

ES 2 975 691 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MEMBRANAS DE GRAFENO NANOPOROSAS, MEMBRANAS OBTENIDAS Y SU USO

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo técnico de nuevas síntesis de membranas nanoporosas de grafeno. Además, la invención se refiere a la membrana de grafeno
10 obtenida y su uso como filtro para purificación de agua.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El agua ha sido desde los inicios el bien máspreciado tanto por los seres humanos
15 como por cualquier tipo de organismo. Este medio está presente en todo momento y precisamos de él en sectores como: higiene, industria, agricultura o para el consumo humano. Sin embargo, el problema es que, aunque el 71% de la superficie terrestre está cubierta por agua, el 97.5% es salada y una gran parte de este recurso es dulce pero no se encuentra a nuestro alcance. Además, la previsión es una disminución de
20 esta, principal desafío al que se tendrá que enfrentar la sociedad futura. Por estas razones. los investigadores hoy en día están poniendo el foco de atención cada vez más en la búsqueda de filtros o sistemas potabilizadores de agua que permitan el uso de este medio.

25 Otro problema que ha surgido deriva de la extensa contaminación ambiental causada por la industrialización y el crecimiento de la población, lo que ha conducido a la escasez de agua en algunos países. Este hecho es una preocupación mundial y, la introducción en nuestro organismo de forma indirecta de contaminantes (metales pesados, disolventes orgánicos, colorantes tóxicos, compuestos clorados, aceites,
30 etc.), supone complicaciones para la salud.

Por estas razones, cualquier filtro no es idóneo para tal fin, se precisa que estos dispositivos cumplan con una serie de requisitos técnicos de calidad para su comercialización y que estén formados por un material con unas propiedades
35 fisicoquímicas que proporcionan una excelente eficacia en la purificación del agua.

En este sentido, el grafeno es un material con unas propiedades muy atractivas para la depuración y/o purificación del agua. El grafeno puede ser sintetizado por diferentes métodos y dependiendo de cuál haya sido seleccionado, el producto final poseerá distintas propiedades.

5

WO2018161116A1 describe películas de grafeno permeables continuas que tienen 2 o más capas de grafeno y en las que los nanocanales o nanoporos se extienden a través de dicha película. Cada nanocanal se compone de una serie de espacios conectados de forma fluida entre los desajustes de los bordes de los granos de grafeno adyacentes dentro de dichas dos o más capas de láminas adyacentes, proporcionando dichos nanocanales un paso de fluido de una cara de la película de grafeno permeable a la otra. También describe membranas que incluyen una membrana de soporte permeable superpuesta por una película de grafeno permeable continua y procesos para la preparación de dichas membranas. Estas membranas pueden ser utilizadas en depuración y desalinización de agua.

Sin embargo, la complejidad a la hora de formar dichos canales hace que el procedimiento de obtención de estas membranas de grafeno sea determinante.

20 El método de fabricación de grafeno más popular en la actualidad y muy utilizado a nivel industrial es la deposición química de vapor (o CVD de sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*). Este método permite la obtención de un producto de superficie continua y relativamente grande, obteniéndose un grafeno de alta calidad.

25 Un ejemplo es el método descrito en CN102583337A, donde se expone un método de preparación de un material de grafeno con una estructura porosa. El método comprende las etapas de proveer un material compuesto poroso de óxido de magnesio/silicio como sustrato y crecer el grafeno en dicho sustrato mediante el uso de un método de deposición química de vapor. En este caso, el uso del óxido de magnesio/silicio como sustrato se utiliza principalmente para reducir la resistencia de interfaz del grafeno y mejorar la conductividad del grafeno. Por lo tanto, el objetivo del material de grafeno obtenido en esta patente es obtener un material con buenas propiedades eléctricas para ser utilizado como materiales relacionados con la obtención y transporte de energía.

35

Sin embargo, para el uso como filtro para purificación de agua de estos materiales, los métodos de preparación conocidos actualmente tienen un alto coste y difícil escalabilidad, además de un bajo rendimiento y baja pureza de las membranas.

- 5 Por lo tanto, existe una necesidad en el estado del arte de procedimientos de obtención de este tipo de membranas más rentables, con un mejor rendimiento y que el material obtenido tenga unas altas prestaciones.

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención resuelve los problemas existentes en el estado de la técnica mediante un procedimiento de obtención de membranas de grafeno nanoporosas más respetuoso con el medio ambiente, ya que el subproducto generado es únicamente
15 hidrógeno procedente de la deposición química de vapor, y el material obtenido presenta un rendimiento alto, así como unas altas prestaciones para su uso como filtro (es flexible, resistente y tiene una larga vida útil).

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de
20 obtención de membranas de grafeno nanoporosas, que comprende las siguientes etapas:

- a) proveer un sustrato metálico y pretratarlo con al menos un disolvente en atmósfera de N_2 ;
- b) recocer el sustrato pretratado de la etapa a) a una temperatura de $1000^{\circ}C$
25 en atmósfera de H_2 ; y
- c) poner en contacto el sustrato de la etapa b) con una mezcla de CH_4/H_2 , durante un tiempo de 30 minutos, a $1000^{\circ}C$ y a presión atmosférica para llevar a cabo la deposición de láminas de grafeno sobre el sustrato.

30 Inicialmente se pretrata el sustrato metálico para eliminar posibles impurezas. Para ello se hace un tratamiento con al menos un disolvente en atmósfera de N_2 para eliminar posibles restos o residuos de disolventes. El disolvente se selecciona del grupo que consiste en ácido acético, agua, acetona, alcohol isopropílico o mezclas de ellos.

35

El sustrato metálico se selecciona del grupo que comprende cobre, níquel y cobalto. Preferiblemente el sustrato es cobre, porque presenta baja solubilidad al carbono, lo que facilita la formación de láminas de grafeno de una sola capa sobre grandes superficies.

5

Posteriormente se lleva a cabo la etapa de recocido, que permite aumentar el tamaño de los granos cristalinos y por tanto mejora la calidad del grafeno. Además, permite reducir la capa oxidada que se haya podido formar sobre el sustrato, además de limpiar y cristalizar la superficie. Por otro lado, el hidrógeno ayuda a eliminar impurezas.

10

En la etapa c) tiene lugar la deposición química de vapor. Se adiciona metano a una velocidad de flujo pequeño durante 30 minutos, que actúa como fuente de carbono (1000°C y presión atmosférica). Esto permite el crecimiento aleatorio del grafeno, sobre todo alrededor de los bordes de grano anteriormente formados en la superficie del sustrato. Al mantenerse este ambiente CH_4/H_2 , continua el crecimiento hasta cubrir toda la superficie. Los productos de reacción son grafeno sin procesar e hidrógeno, pudiendo ser este último recirculado y purgado. El metano que no reacciona puede ser recirculado, para aprovechar al máximo los compuestos de partida.

15

20

Opcionalmente, se puede llevar a cabo una etapa d) en la que el grafeno generado en la etapa c) es separado del sustrato mediante técnicas de corte, por ejemplo, utilizando una máquina de corte de precisión.

25

Otro aspecto de la invención se refiere a una membrana de grafeno nanoporosa obtenida de acuerdo con el procedimiento de obtención descrito anteriormente.

30

En un último aspecto, la presente invención se refiere al uso de la membrana de grafeno nanoporosa descrita anteriormente, para la fabricación de filtros para purificación de agua. Entre las principales aplicaciones de estos filtros se encuentran la purificación de agua en países subdesarrollados, purificación de agua a gran escala (implantación en depuradoras de aguas residuales (EDAR)), purificación de agua en hogares, purificación de agua con jarras o desalinización del agua del mar.

35

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Habiendo descrito la presente invención, se ilustra adicionalmente mediante el siguiente ejemplo. El propósito del ejemplo indicado a continuación sirve para ilustrar la invención, sin por ello limitar el alcance de esta.

5

Ejemplo 1. Procedimiento de obtención de membranas de grafeno nanoporosas

Inicialmente se partió de una lámina de cobre (sustrato metálico) y se realizó un pretratamiento con disolventes como se detalla a continuación.

10

La lámina de cobre fue tratada con ácido acético para eliminar los óxidos nativos presentes en la superficie de la lámina. Posteriormente la lámina fue sumergida en agua desionizada para lavar los restos que pudieran quedar de ácido acético.

15

A continuación, se trató con acetona para disolver el ácido acético y sus derivados y finalmente se sumergió en alcohol isopropílico para disolver los residuos de acetona y de agua desionizada que pudieran quedar en el sustrato.

Los posibles residuos de disolventes se eliminaron con nitrógeno comprimido.

20

Después de este pretratamiento se llevó a cabo la etapa de recocido. La lámina de cobre se insertó en un reactor y se hizo pasar un flujo constante de H_2 , a una temperatura de $300^{\circ}C$ y a una presión cercana a 0,12 mbar. El reactor operó a $1000^{\circ}C$ y una presión de 0,12 mbar.

25

Esto permitió reducir la capa oxidada formada sobre el metal, además de limpiar y cristalizar la superficie.

30

Posteriormente se realizó la etapa de deposición química. Esta etapa se llevó a cabo en otro reactor donde se introdujo la lámina obtenida de la etapa de recocido y se hizo fluir una mezcla de metano, que actúa como precursor de átomos de carbono, e hidrógeno durante 30 minutos, $1000^{\circ}C$ y a presión atmosférica.

El hidrógeno generado y el metano que no han reaccionado se llevaron hasta un contenedor de almacenamiento. Posteriormente, estos fueron separados purgando el hidrógeno y recirculando el metano.

5 El grafeno generado junto con el catalizador se dispuso en una máquina de corte de precisión y posteriormente se sumergió el grafeno cortado en un baño de cloruro férrico (o alternativamente ácido clorhídrico, ácido nítrico, nitrato de hierro, sulfato de amonio o cloruro de cobre) para remover el sustrato de cobre, y así obtener las membranas de grafeno nanoporosas.

10 Con este procedimiento se eliminan problemas muy comunes como, por ejemplo, la formación de escamas y, además, el grafeno resultante presenta mejores propiedades.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de membranas de grafeno nanoporosas, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) proveer un sustrato metálico y pretratarlo con al menos un disolvente en atmosfera de N_2 ;
 - b) recocer el sustrato pretratado de la etapa a) a una temperatura de $1000^{\circ}C$ en atmósfera de H_2 ; y
 - 10 c) poner en contacto el sustrato de la etapa b) con una mezcla de CH_4/H_2 , durante un tiempo de 30 minutos, a $1000^{\circ}C$ y a presión atmosférica para llevar a cabo la deposición de láminas de grafeno sobre el sustrato.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, comprende una etapa d) en la que el grafeno generado en la etapa c) es separado del sustrato mediante técnicas de corte.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el sustrato metálico se selecciona del grupo que comprende cobre, níquel y cobalto.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en ácido acético, agua, acetona, alcohol isopropílico o mezclas de ellos.
- 20 5. Membrana de grafeno nanoporosa obtenida según el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4.
6. Uso de la membrana de grafeno nanoporosa de la reivindicación 5, para la fabricación de filtros para purificación de agua.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202231002

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.11.2022

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. cl.: **C01B32/186** (2017.01)
B01D67/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	VLASSIOUK, I., et al., Large-scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene. Carbon 31/03/2013, Vol. 54, páginas 58 - 67, ISSN 0008-6223 (print), <DOI: doi:10.1016/j.carbon.2012.11.003>, resumen, apartado: Experimental.	1-5
X	TINCUI, B., et al. Progress and control in development of single layer graphene membranes. VACUUM 18/02/2020, Vol. 175, ISSN 0042-207X, <DOI: doi:10.1016/j.vacuum.2020.109269> resumen, apartado: Graphene synthesis by thermal chemical vapor deposition.	1-5
X	CAZZANELLI, E., et al., Characterization of graphene grown on copper foil by chemical vapor deposition (CVD) at ambient pressure conditions. Journal of Raman Spectroscopy 31/05/2018, Vol. 49, Nº 6, páginas 1006 - 1014, ISSN 0377-0486 (print), <DOI: doi:10.1002/jrs.5375> resumen, apartado: Film deposition.	1-5
X	CHENG, P, et al., Scalable synthesis of nanoporous atomically thin graphene membranes for dialysis and molecular separations via facile isopropanol-assisted hot lamination. Nanoscale 30/11/2020, Vol. 13, Nº 5, páginas 2825 - 2837, ISSN 2040-3364 (print), <DOI: doi:10.1039/d0nr07384a>, resumen.	5
X	YITING, W., et al., Construction of functionalized graphene separation membranes and their latest progress in water purification. SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY 17/12/2021, Vol. 285, ISSN 1383-5866, <DOI: doi:10.1016/j.seppur.2021.120301>, resumen.	6

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
29.09.2023

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

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

C01B, B01D

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, NPL, XPESP, COMPENDEX, INSPEC