

EXFOLIACIÓN DE GRAFITO CON DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS

DESCRIPCIÓN

Campo de la Invención

- 5 La presente invención se refiere a materiales grafiticos, y más específicamente a la exfoliación de grafito usando disolventes eutécticos profundos, métodos relacionados con ello, materiales compuestos poliméricos con grafito exfoliado/grafeno, materiales compuestos grafeno/metal, grafito exfoliado/metal, grafeno/óxido metálico y grafito exfoliado/óxido metálico y los métodos para su preparación.

10

Antecedentes de la Invención

- El grafeno es una sustancia compuesta de carbono puro con hibridación sp^2 , que presenta una estructura laminar con un patrón regular hexagonal similar al del grafito, pero de solo un átomo de espesor. Este material posee unas propiedades
- 15 mecánicas y eléctricas excepcionales que están teniendo un profundo impacto en numerosas áreas de investigación y pueden ser muy útiles en diversas aplicaciones. Por ejemplo, el grafeno presenta unos valores de dureza, elasticidad y flexibilidad varios órdenes de magnitud mayores que los observados en los materiales poliméricos comunes. Además, se ha determinado que este material exhibe unos
- 20 valores muy elevados de conductividad, tanto térmica como eléctrica, similares o mejores a los que poseen muchos metales.

- El grafeno se obtiene generalmente a partir de grafito mediante tratamientos mecánicos y/o químicos. Por ejemplo, este material se puede producir mecánicamente empleando un método consistente en aplicar cinta adhesiva sobre
- 25 grafito y posteriormente retirarla para obtener láminas de grafeno adheridas a la misma (Science, 2004, 306, 666). Sin embargo, este método presenta algunas desventajas como su irreproducibilidad. Otro método es el denominado Deposición Química de Vapor (CVD de sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*) y permite generar grafeno de gran calidad en cantidades aceptables. Sin embargo, este
- 30 método presenta inconvenientes asociados a la complejidad del proceso de deposición, la necesidad de elevadas temperaturas y vacíos, así como las

dificultades que existen para transferir las láminas de grafeno obtenidas a otros sustratos.

Otros métodos conocidos son la exfoliación micromecánica, el crecimiento epitaxial en superficies aislantes o el procesado químico de óxido de grafito, que implica la oxidación y exfoliación de grafito y su posterior reducción. Todos estos métodos
5 enumerados presentan inconvenientes relacionados con la reproducibilidad, condiciones drásticas de realización o la baja calidad del grafeno obtenido.

El grafeno también puede ser producido a partir de grafito mediante métodos de exfoliación química. La mayoría de estos métodos implican la oxidación de grafito a
10 óxido de grafito. El óxido de grafito una vez exfoliado y dispersado, consiste en láminas de grafeno químicamente modificadas en la superficie y los bordes con diferentes grupos funcionales, como por ejemplo, ácidos carboxílicos, grupos hidroxilo y epóxidos. Desafortunadamente, los métodos actualmente disponibles de exfoliación química mediante la oxidación de grafito, requieren tratamientos enérgicos
15 con reactivos tóxicos y que requieren un especial cuidado en su manipulación (por ejemplo, mezclas de ácido sulfúrico y nitrato sódico en presencia de permanganato potásico) que producen residuos y productos secundarios no deseados. Además, la funcionalización química conlleva un considerable deterioro de la estructura atómica de la lámina del grafeno. Aunque la mayoría de los grupos funcionales pueden ser
20 eliminados mediante procesos de reducción, los defectos estructurales en la lámina permanecen, lo cual interfiere con muchas de las propiedades del grafeno, como por ejemplo en su conductividad eléctrica o sus prestaciones mecánicas.

Existe por lo tanto una necesidad de desarrollar nuevos métodos que permitan la obtención de grafeno sin defectos estructurales significativos en cantidades
25 macroscópicas y sin los inconvenientes comentados anteriormente. Una aproximación muy interesante para la realización de este objetivo consiste en el empleo de técnicas de exfoliación de grafito en disolución (Acc. Chem. Res. 2012, 46,14). El éxito de esta aproximación se basa en la correcta elección del disolvente a emplear: para que la exfoliación del grafito en disolución tenga lugar es necesario
30 superar las atracciones del tipo Van der Waals que existen entre las diferentes capas adyacentes del grafito. Se ha descrito que disolventes que presentan una tensión superficial similar a la observada en el grafito (alrededor de 40 mJ/m²), como por ejemplo N-metilpirrolidona (NMP) o dimetilformamida (DMF), facilitan dicha tarea. Por otro lado, para conseguir superar estas fuerzas de atracción de tipo Van der Waals,

es necesario suministrar algún tipo de energía externa al sistema, como por ejemplo técnicas de sonicación, energía térmica o agitación.

Los líquidos iónicos (LIs) son sales, completamente disociadas, que poseen una temperatura de fusión inferior o próxima a la temperatura ambiente, si bien por convenio, entran en esta definición aquellos que presentan naturaleza líquida por debajo de 100°C. Constan de un catión, generalmente de naturaleza orgánica, y un anión de naturaleza orgánica o inorgánica. Se han descrito métodos para el empleo de LIs en la exfoliación e intercalación de grafito (EP2518103 A2, US2011/0319554 A1, WO 2012117251 A1, J. Mater. Chem., 2011, 21, 3428, Chem. Commun., 2010, 46, 4487, Chem. Commun., 2012, 48, 1877). Sin embargo, el empleo de LIs presenta algunos inconvenientes asociados a su toxicidad, precio, baja biodegradabilidad y la necesidad de ser preparados mediante secuencias sintéticas que implican el empleo de grandes cantidades de disolventes y reactivos.

Una posibilidad muy atractiva es el empleo de una nueva generación de disolventes denominados Disolventes Eutécticos Profundos (DEPs). Un DEP es un tipo de disolvente iónico con unas propiedades particulares y formado por una mezcla de compuestos que forman un eutéctico con un punto de fusión mucho menor que cualquiera de los componentes individuales (Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 7108). Los DEPs han demostrado ser muy útiles como disolventes o como electrolitos, como por ejemplo en procesos de electrodeposición o electropulido y como catalizadores. Los DEPs se emplean también en procesos de separación. Aunque los DEPs presentan muchas características comunes con los LIs, se consideran un tipo diferente de disolventes. Por un lado, los líquidos iónicos consisten en un único compuesto, mientras que los DEPs son una mezcla de dos sustancias. Por otro lado, los LIs están compuestos totalmente de iones, mientras que los DEPs poseen tanto iones como moléculas neutras. Además los líquidos iónicos se sintetizan mediante reacciones químicas mientras que los DEPs se preparan mediante mezcla y calentamiento de los componentes en las proporciones adecuadas. La primera generación de DEPs se basa en mezclas de sales de amonio cuaternarias con compuestos capaces de establecer enlaces de hidrogeno, como por ejemplo, aminas y ácidos carboxílicos. El fenómeno de la obtención de DEPs fue descrito por primera vez en 2003 para mezclas de cloruro de colina (cloruro de 2-hidroxietiltrimetilamonio) y urea. El cloruro de colina tiene un punto de fusión de 302°C y la urea de 133°C. La mezcla eutéctica de estos dos compuestos en una proporción molar de 1:2 genera

una mezcla eutéctica que tiene un punto de fusión de tan solo 12°C. Comparados con los líquidos iónicos, con los cuales comparten algunas características, los DEPs son mucho más baratos de preparar, mucho menos tóxicos y en ocasiones biodegradables.

- 5 Recientemente se ha descrito la preparación de grafeno a partir de óxido de grafito mediante una reducción ionotérmica en presencia de un DEP basado en una mezcla de cloruro de colina y urea (RSC Advances, 2013, 3, 11807). Sin embargo, este método presenta el inconveniente de que el grafito de partida debe sufrir un tratamiento químico previo para obtener el óxido de grafito que posteriormente es
10 sometido al proceso de reducción.

Entre las principales ventajas que se pueden destacar en los DEPs, cabe destacar su bajo coste, la sencillez de su preparación (basta con mezclar los componentes y agitar durante un periodo de tiempo corto) o la baja toxicidad y alta biodegradabilidad de los componentes.

- 15 La presente invención describe un método consistente en exfoliar grafito en presencia de un DEP. En particular, la mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2 da lugar a un DEP con unas características muy atractivas para ser empleado como fase líquida para el proceso de exfoliación del grafito: bajo punto de fusión (-66°C), baja viscosidad (36 cP) y sobre todo una tensión superficial de 48 mJ
20 m⁻², un valor similar al descrito para otros disolventes empleados en la exfoliación de grafito en fase líquida.

- Entre las ventajas que presenta el método aquí descrito, cabe destacar la sencillez del proceso, ya que únicamente es necesario, según realizaciones concretas, agitar una mezcla de grafito con el DEP durante un periodo de tiempo conveniente que
25 puede ser desde varias horas, o hasta una semana, por ejemplo puede ser de 60 horas, para obtener una dispersión homogénea de grafeno o grafito exfoliado en el DEP. Posteriormente, el grafeno o grafito exfoliado puede aislarse mediante técnicas de filtración, sedimentación y/o centrifugación y el DEP puede ser reciclado para su posterior uso de nuevo. Por otro lado la calidad del grafeno o grafito exfoliado
30 obtenido es elevada, ya que en ninguna etapa del proceso implica ningún tipo de transformación química (al contrario de lo que ocurre en los procesos basados en la oxidación y posterior reducción de grafito).

Otra ventaja de este método es su potencial compatibilidad con la preparación de materiales compuestos poliméricos que incluyan grafeno en su estructura, basada en la capacidad que presentan los DEP para dispersar gran cantidad de polímeros de forma homogénea, algo indispensable para obtener materiales compuestos de elevada calidad. La presencia de grafeno en estos compuestos, permite mejorar sus prestaciones y propiedades. En la presente invención se describe un método para la preparación de materiales compuestos poliméricos que contienen grafeno / grafito exfoliado, por ejemplo, materiales compuestos poliméricos de polianilina (un polímero conductor) y grafeno obtenido mediante exfoliación en DEP que permite mejorar de manera sustancial las propiedades conductoras de dicho polímero.

Por otro lado, materiales compuestos del tipo grafeno/metal, grafeno/óxido metálico han despertado un gran interés por sus potenciales aplicaciones en numerosos campos como la electrónica, la óptica o la catálisis, pero sin duda la aplicación más importante está en el campo del almacenamiento de energía. Además las prestaciones de estos materiales compuestos son en bastantes ocasiones mejores que las que pueden ofrecer los materiales de manera individual. La combinación de nanomateriales con grafeno permite en muchos casos mejorar las propiedades mecánicas, ópticas, electrónicas y/o electroquímicas de los mismos. Los principales métodos utilizados hasta la fecha para sintetizar estos materiales implican bien preparar una mezcla mecánica en mortero o similar, donde la formación del material compuesto se produce por presión del óxido metálico contra el óxido de grafito, o bien mediante la adición de una sal metálica precursora (como por ejemplo un haluro metálico o un nitrato metálico) en disolución, precipitando posteriormente el óxido tras la adición de una base en presencia de óxido de grafito. Ambos métodos presentan el inconveniente del posible reapilamiento de las láminas de grafeno para formar grafito, en el caso de la mezcla mecánica impulsado por la presión ejercida por el mortero y, en el caso de la formación del óxido de metal a partir de la correspondiente sal metálica, el reapilamiento se produce de forma natural al no existir un medio que lo impida. En general ambos métodos utilizan como material de partida óxido de grafito, sin embargo, el óxido de grafito resulta ser aislante, frente la alta conductividad teórica del grafeno. La superficie del óxido de grafito posee irregularidades y defectos, debido a los fuertes tratamientos químicos y/o térmicos a los que es sometido, además de presentar grupos epóxido, éter y éster entre otros, lo que afecta no solo a la reactividad, teóricamente baja, del grafeno si no, al área superficial o superficie específica del mismo, ya que estas ramificaciones suelen concentrarse en

los bordes de las láminas impidiendo la unión de otros compuestos con la lámina de grafeno. Cuanta menor área superficial tenga la lámina, mayor será la influencia de estos grupos funcionales periféricos.

La principal vía de obtención de materiales compuestos grafeno/óxido metálico es por electrodeposición de la sal del metal disuelta, o bien por la transferencia del grafito exfoliado a una disolución que contiene la sal del metal disuelta y su posterior transformación en el óxido metálico. En ambos casos no se asegura que no exista reapilamiento en las láminas de grafeno para formar grafito, ya que no hay nada que impida la agregación natural de las láminas, salvo una débil interacción con el líquido exfoliante, el cual permite superar las atracciones de tipo Van der Waals que existen entre las diferentes capas adyacentes del grafito con la ayuda de técnicas como la sonicación o la agitación, sin las cuales las láminas tienden a reapiarse de nuevo.

Hasta la fecha, se han realizado numerosos avances encaminados a la preparación de materiales híbridos del tipo grafeno/metal o grafeno/óxido metálico. Sin embargo, la unión de nanopartículas metálicas en la superficie de grafeno prístino es un proceso mucho más complejo debido principalmente a la elevada hidrofobicidad del grafeno prístino.

La mayoría de los ejemplos descritos en la bibliografía para la preparación de materiales compuestos del tipo grafeno/metal o grafeno/óxido metálico emplean óxido de grafeno (GO) u óxido de grafeno reducido (rGO).

Solo recientemente se ha descrito la preparación de materiales compuestos consistentes en láminas de grafeno prístino decoradas con nanopartículas metálicas de Ag, Au y Pd (Advanced Functional Materials, 2013, 23, 5771). En este trabajo los autores emplean un método *ex-situ*, es decir, pre-sintetizan las nanopartículas y posteriormente las mezclan con láminas de grafeno que preparan mediante exfoliación de grafito expandido en N-metilpirrolidona (NMP). Según el método desarrollado en la presente invención la “decoración” de las láminas de grafeno se realiza de manera ventajosa *in situ*.

US20140054490 describe la preparación de composites de grafeno con metales o con óxidos metálicos, mediante la preparación previa de un composite de sal metálica-óxido de grafito que se expone a la acción de radiación electromagnética obteniendo así nanopartículas de metal u óxido metálico sobre grafeno mediante la

reducción de la sal metálica a metal o a óxido metálico, y del óxido de grafito a grafeno.

- US8257867 describe la síntesis de materiales compuestos grafeno / óxido metálico que comprende colocar el grafeno en una suspensión y dispersarlo mediante un tensioactivo o surfactante, añadir un precursor del óxido metálico formando una segunda suspensión y precipitar el óxido metálico de la segunda suspensión sobre al menos una superficie de grafeno disperso. Según este documento se obtienen materiales compuestos con una capacidad específica al menos el doble que la capacidad específica del material óxido de partida.
- 10 US20140178759 describe monolitos de óxido metálico soportado sobre grafeno dispuesto en estructuras tridimensionales de láminas de grafeno apiladas con enlaces covalentes entre ellas, y entre las cuales se encuentra dicho óxido metálico. Estas estructuras se obtienen a partir de un monolito aerogel de grafeno inmerso en una solución que comprende al menos una sal metálica, curar esta mezcla y calentar.
- 15 Otros documentos recientes que describen un procedimiento de exfoliación de materiales tridimensionales son por ejemplo WO2014001519 que describe un procedimiento para exfoliar estructuras tridimensionales en agua y aplicando ultrasonidos.

Descripción de la Invención

- 20 En el contexto de la presente invención, el término “grafeno” se refiere a átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuestos en un patrón hexagonal regular. En el contexto de la presente invención, el término “grafeno” incluye 10 o menos láminas de carbono con hibridación sp^2 , incluyendo, por ejemplo, láminas individuales de grafeno.
- 25 En el contexto de la presente invención, el término “grafito” se refiere a cualquier forma de grafito, incluyendo cualquier forma natural y sintética de grafito, por ejemplo, grafito cristalino, grafito expandido, grafito en polvo, grafito puro.

- En el contexto de la presente invención, el término “disolvente eutéctico profundo” (DEP) se refiere a un disolvente iónico que forma una mezcla eutéctica con un punto de fusión significativamente menor que el de sus componentes individuales. Dichas mezclas comprenden una sal metálica o de amonio y un donador de enlace de hidrógeno, los cuales forman una mezcla eutéctica al mezclarse en una cierta
- 30

proporción (independientemente o no de que dicha proporción sea el punto eutéctico) y son relativamente simples de preparar en forma pura. Los DEPs no reaccionan con el agua, muchos son biodegradables y las propiedades toxicológicas de los componentes son conocidas.

- 5 En cualquier realización de la presente invención, dicho disolvente eutéctico profundo comprende una sal de amonio y un donador de enlace de hidrogeno. Como sal de amonio se puede utilizar por ejemplo: un aminoácido a un pH adecuado tales como alanina glicina, prolina.

La sal de amonio es según realizaciones particulares, un haluro de amonio. En una
10 realización preferente el haluro de amonio se selecciona entre haluros de amonio cuaternarios. En una realización más preferente el haluro de amonio se selecciona entre cloruro de etilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, cloruro de benciltriethylamonio, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de *N*-(2-hidroxietil)diethylamonio, bromuro de tetraethylamonio, betaína, cloruro de acetilcolina, nitrato de colina, tetrafluoroborato de
15 colina, cloruro de clorocolina, fluoruro de colina y cloruro de *N*-(2-hidroxietil)trimetilamonio (cloruro de colina). Según un modo de realización especialmente preferente, el cloruro de amonio cuaternario es cloruro de *N*-(2-hidroxietil)trimetilamonio (cloruro de colina).

El donador de enlace de hidrogeno está seleccionado entre un alcohol, incluyendo un
20 diol o un poliol, una amina, una diamina, una amida, una urea, una tiourea, un imidazol y un ácido carboxílico.

Ejemplos de alcoholes son el etilenglicol, xilitol, resorcinol, D-isosorbida, sorbitol y glicerol. Ejemplos de amidas son la acetamida y la benzamida. Ejemplos de ureas son la urea, la 1,1-dimetilurea, propilen urea, 1,3-dimetilurea, 1-metilurea. Ejemplos
25 de imidazoles son el imidazol, o un imidazol hidrogenado como la imidazolina. Ejemplos de ácidos carboxílicos son el ácido oxálico, ácido malónico, ácido málico, ácido tartárico, ácido benzoico, ácido itacónico, ácido cítrico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido cinámico, ácido fenilacético, ácido levulínico, ácido láctico, ácido gálico, ácido cafeico, ácido succínico, ácido hexanoico, ácido cumárico, ácido
30 esteárico, ácido adipico, ácido oleico, ácido isubérico, ácido linoleico o ácido decanoico.

En realizaciones particulares el donador de enlace de hidrogeno se selecciona preferentemente entre urea, acetamida, tiourea, 1-metilurea, glicerol, 2,2,2-

trifluoroacetamida, imidazol, ácido adipico, ácido cítrico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido fenilacético, ácido fenilpropionico, ácido succínico, ácido levulínico, ácido glicólico, ácido benzoico, alcohol bencílico, fenol, p-metilfenol, o-metilfenol, m-metilfenol, p-clorofenol, D-fructosa, D-glucosa, D-xilosa, D-arabinosa, L-arabinosa, formamida, vainillina, anilina o etilenglicol.

En un modo de realización preferente el donador de enlace de hidrogeno es etilenglicol.

La expresión “material compuesto” y “composite” tienen el mismo significado en el contexto de la presente invención y se refieren a estructuras de láminas de grafeno monocapa o multicapa (más de una capa de átomos de carbono) sobre la que se encuentran depositadas partículas de materiales, preferentemente nanopartículas, o materiales nanoestructurados. Dicho material nanoestructurado es un material constituido por fragmentos de tamaño en el intervalo comprendido entre 1 y 200 nm.

El término “óxido metálico” se refiere a un óxido de un metal puro o a un óxido mixto, es decir que comprende más de un metal.

El término “sal metálica” se refiere a una sal de un único metal o a una sal mixta, es decir, que comprende más de un metal.

La expresión “material compuesto polimérico” o “material polimérico” se refiere en el contexto de la presente invención al material resultante de depositar un polímero sobre grafito exfoliado según el método definido en la reivindicación 1.

La presente invención se refiere en primer lugar a un método para la obtención de grafito exfoliado, caracterizado porque comprende:

- a) preparar una primera mezcla de grafito y un disolvente eutéctico profundo y
- b) homogeneizar sustancialmente la primera mezcla obteniéndose una mezcla homogeneizada que contiene grafito exfoliado.

Según realizaciones particulares de la presente invención el método comprende además:

- unir dicha mezcla homogeneizada que contiene grafito exfoliado con una segunda mezcla, preparada previamente, de un polímero y un disolvente eutéctico profundo, que puede ser el mismo que el utilizado en la primera mezcla con grafito,

obteniéndose una mezcla resultante que contiene un material compuesto polimérico que contiene grafito exfoliado.

En la preparación de la segunda mezcla, el polímero con el DEP deben ser mezclados, por ejemplo mediante sonicación, durante un periodo de tiempo suficiente
5 para obtener una mezcla homogénea. Dicho material polimérico que contiene grafito exfoliado puede ser extraído de la mezcla resultante, y por tanto, aislado.

La mezcla resultante puede ser posteriormente sustancialmente deshomogeneizada, por ejemplo mediante centrifugación, para permitir la recuperación y el aislamiento del material compuesto polimérico. Una mezcla sustancialmente homogeneizada
10 puede ser diluida, por ejemplo con etanol o agua, previamente a la deshomogeneización de la mezcla. El material compuesto polimérico puede ser recuperado y/o aislado de la mezcla deshomogeneizada mediante métodos conocidos, como por ejemplo, mediante filtración y centrifugación.

Según realizaciones particulares adicionales de la presente invención el método
15 comprende:

- a) preparar una primera mezcla de grafito y un disolvente eutéctico profundo
- b) homogeneizar sustancialmente dicha primera mezcla obteniéndose una mezcla homogeneizada que contiene grafito exfoliado, y
- c) deshomogeneizar la mezcla homogeneizada obteniendo una mezcla
20 deshomogeneizada.

Según realizaciones particulares adicionales de la presente invención, el método comprende:

- a) preparar una primera mezcla de grafito y un disolvente eutéctico profundo y
- b) homogeneizar sustancialmente la primera mezcla obteniéndose una mezcla
25 homogeneizada que contiene grafito exfoliado,
- c) deshomogeneizar la mezcla homogeneizada obteniendo una mezcla deshomogeneizada y
- d) extraer grafito exfoliado de la mezcla deshomogeneizada obteniendo grafito exfoliado aislado.

Opcionalmente, se puede mezclar el grafito exfoliado aislado con un DEP obteniendo una mezcla grafito-exfoliado-DEP, y combinar la mezcla grafito-exfoliado-DEP con un polímero obteniendo un material polimérico que comprende grafito exfoliado. Dicho material polimérico que comprende grafito exfoliado puede ser extraído, y por tanto
5 aislado de la mezcla.

El polímero útil para los fines de la presente invención puede ser cualquier polímero, como por ejemplo, un polímero obtenido mediante la polimerización de un monómero que contenga un grupo vinilo. Ejemplos de dichos polímeros incluyen poliestirenos opcionalmente sustituidos, polietilenos opcionalmente sustituidos, polipropilenos o
10 polifenilenos.

Otros ejemplos de polímeros útiles para obtener materiales compuestos poliméricos que contienen grafeno, comprenden almidón, polivinilpirrolidona (PVP), poli(vinilalcohol) (PVA), poliacrilamida (PAA), polimetacrilamidas, poliamidas (PA6), poliacetileno, polinitruro de azufre, poliamida, nylon, polifluoruro de vinilideno (PVDF),
15 poliimida (PI), N-fenil-p-fenileno diamina, ácido poliacrílico, poliarilo vinileno, politiofeno (PT), poli (p-fenileno vinileno) (PPV), polifurano, poliestireno (PS), polianilina sulfato, poli(tiofeno-3-acético ácido), polipirrol (PPY), celulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, hidroxietilmetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, polietilenglicol (PEG), resinas epoxi, hidroxipropilcelulosa,
20 hemicelulosa, lignina, metilcelulosa, goma guar, goma arabiga, xantano, goma tragacanto, ácido alginico, alginato de sodio, alginato de amonio, polifosfazenos, poli(3-hexil tiofeno), poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), polioxazolidina y poli(dimetil amonio dicloruro), polimetilmetacrilato (PMMA), poli(óxido de etileno) (PEO), cloruro de polivinilo (PVC), poliacrilonitrilo (PAN), anhídrido maléico injertado
25 polietileno (MA-g-PE), nafion, polietilentereftalato (PET), poliuretano termoplástico (TPU), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietilmetacrilato (PEM). En una realización particular, el polímero es polianilina o celulosa.

El grafito exfoliado obtenido según cualquiera de las realizaciones del método de la presente invención comprende láminas de grafito de diversos espesores y tamaños.
30 Dicho grafito exfoliado está compuesto al menos parcialmente por láminas del espesor del grafeno, tal que al menos parte de dicho grafito exfoliado es grafeno.

La homogeneización tanto de la primera mezcla, como de la segunda mezcla, se puede realizar mediante suministro de energía, por ejemplo, por agitación, por

ejemplo en una placa agitadora, durante un periodo de tiempo suficiente para homogeneizar la mezcla de manera sustancial. El periodo de tiempo puede variar dependiendo de diversos factores, como por ejemplo del volumen de la mezcla o la concentración. Dicho periodo de tiempo puede ser de menos de una hora hasta
5 varias horas, o días, por ejemplo de 48 horas. También se pueden homogeneizar cualquiera de las mezclas por sonicación. La homogeneización sustancial de la primera mezcla mediante el suministro de la energía suficiente produce la separación de las láminas de grafito, permitiendo obtención del grafito exfoliado, y preferentemente, la preparación de grafeno.

10 En el método de la presente invención no se aplica corriente eléctrica a la mezcla, ni tampoco se aplica una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos grafiticos. El grafito no es empleado como electrodo. Por lo tanto, proporcionar energía a una mezcla no implica aplicar una corriente eléctrica al grafito, ni a través de al menos un electrodo de grafito inmerso en un disolvente eutéctico profundo que
15 actúe como electrolito.

La deshomogeneización de una mezcla homogeneizada según el método de la invención permite la recuperación y el aislamiento del grafito exfoliado, y preferentemente y particularmente, de grafeno. La deshomogeneización se puede realizar por centrifugación.

20 Una mezcla sustancialmente homogeneizada según el método de la invención, puede ser diluida con un disolvente apropiado, por ejemplo con etanol, previamente a la deshomogeneización de la mezcla. En este caso, el grafito exfoliado, particularmente, el grafeno, pueden ser recuperado y/o aislado de la mezcla deshomogeneizada mediante métodos conocidos, como por ejemplo, mediante filtración y centrifugación.

25 El disolvente puede ser reciclado (o parcialmente reciclado) y utilizado de nuevo. Este tratamiento de la mezcla sustancialmente homogeneizada es análogo por lo tanto, para la primera mezcla (grafito con DEP) como para la mezcla resultante de combinar la primera mezcla con la segunda y que por tanto contiene el material polimérico con grafito exfoliado, grafeno.

30

Mezclas de disolventes eutécticos profundos (DEPs) y grafito, y mezclas de disolventes eutécticos profundos (DEPs) con grafito exfoliado

La presente invención tiene como objeto adicional una mezcla homogeneizada que contiene:

- grafito exfoliado en forma de láminas de diversos espesores y tamaños, en el que al menos parte de ellas son de grafeno,
- 5 - y un disolvente eutéctico profundo.

La presente invención tiene como otro objeto adicional grafito exfoliado obtenido de acuerdo con el método de la invención.

La presente invención tiene también como objeto adicional grafeno obtenido de
10 acuerdo con el método de la invención.

Otro objeto de la invención es una mezcla de grafito y un disolvente eutéctico profundo, cuya mezcla puede comprender cualquier porcentaje en peso de grafito respecto al peso total de la mezcla, preferentemente, aproximadamente entre 0.01% y 20% en peso de grafito, respecto al peso total de la mezcla, y puede tener un
15 porcentaje mayor de grafito.

Tales mezclas se pueden usar de acuerdo con los métodos descritos anteriormente para proporcionar grafeno. El grafito utilizado como material de partida puede ser, cómo se ha indicado al inicio de la "descripción de la invención" cualquier forma de grafito, incluyendo cualquier forma natural y sintética de grafito, por ejemplo, grafito
20 cristalino, grafito expandido, grafito en polvo, grafito puro. En una realización particular el grafito es grafito sintético, como por ejemplo, grafito sintético disponible de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO).

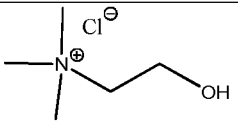
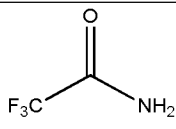
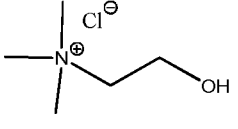
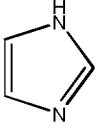
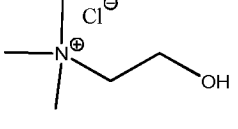
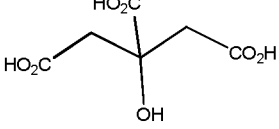
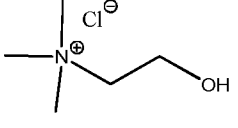
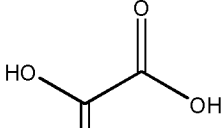
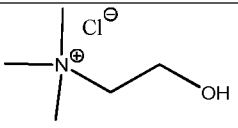
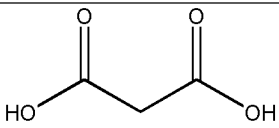
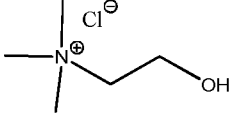
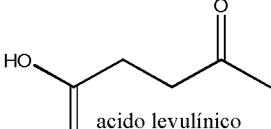
En estas mezclas de grafito y disolvente eutéctico profundo, dicho disolvente eutéctico profundo puede ser cualquiera, y en particular cualquiera de los
25 mencionados anteriormente en esta memoria.

En general, la presente invención puede ser compatible con una variedad de disolventes eutécticos profundos. Sin embargo, resulta aparente que disolventes eutécticos profundos de diferente composición pueden afectar tanto a la solubilidad máxima así como al tamaño de partícula del grafito exfoliado.

En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos ilustrativos, aunque no limitantes, de los componentes y temperaturas de fusión de algunos DEPs que pueden ser usados para los fines de la presente invención:

Tabla 1

Sal de amonio	Donador enlace de hidrogeno (DEH)	Temperatura fusión	Sal amonio:DEH (proporción molar)
 cloruro de colina	 etilenglicol	-66°C	1:2
 cloruro de colina	 glicerol	-40°C	1:2
 cloruro de colina	 urea	12°C	1:2
 cloruro de colina	 tiourea	69°C	1:2
 cloruro de colina	 acetamida	51°C	1:2
 cloruro de colina	 1-metilurea	29°C	1:2

 cloruro de colina	 2,2,2-trifluoroacetamida	-45°C	1:2.5
 cloruro de colina	 imidazol	56°C	3:7
 cloruro de colina	 ácido cítrico	69°C	1:1
 cloruro de colina	 ácido oxálico	34°C	1:1
 cloruro de colina	 ácido malónico	10°C	1:1
 cloruro de colina	 ácido levulínico	32°C	1:2

Materiales compuestos poliméricos que contienen grafeno

En otro aspecto adicional, la invención se refiere a materiales compuestos poliméricos que contienen grafeno, o grafito exfoliado.

- La presente invención tiene como objeto adicional un material compuesto polimérico que comprende grafito exfoliado, caracterizado porque dicho material polimérico ha sido preparado por el método definido anteriormente en cualquiera de sus

realizaciones. Según realizaciones preferentes el grafito exfoliado está compuesto por láminas de espesor tal que son de grafeno, así que la presente invención tiene como objeto adicional un material compuesto polimérico que comprende grafeno.

Una ventaja fundamental del método de la presente invención es que el grafeno se
5 obtiene sustancialmente libre de óxidos (por ejemplo, óxido de grafito y/o óxido de grafeno) ya que el método descrito no implica ninguna etapa de oxidación.

Estos materiales compuestos poliméricos pueden ser empleados para una aplicación adecuada, como por ejemplo, en aplicaciones electrónicas o termoelectrónicas, entre otras. Por lo tanto polímeros preferentes son polímeros conductores de la corriente. Y
10 un objeto adicional de la presente invención son materiales compuestos poliméricos que contienen grafito exfoliado, preferentemente grafeno, preparados por cualquiera de las variantes del método descrito, y en los que el polímero es un polímero conductor.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para
15 preparar materiales compuestos de grafito exfoliado/metál, grafeno/metál, grafito exfoliado/óxido metálico o grafeno/óxido metálico.

Dicho procedimiento para preparar un material compuesto grafito exfoliado / metal, grafeno / metal, grafito exfoliado / óxido metálico o grafeno / óxido metálico, se caracteriza porque comprende:

- 20 - a) llevar a cabo el método definido en la reivindicación 1 y
- b) poner en contacto el producto resultante de la etapa a) definida en la reivindicación 1 con un compuesto seleccionado entre:
- uno o más metales,
 - uno o más óxidos metálicos,
 - 25 - y una o más sales metálicas.

Según una variante de este procedimiento la etapa b) comprende poner en contacto uno o más metales con el producto resultante de la etapa a) obteniéndose un material compuesto grafeno/metál, o grafito / metal. El metal se puede obtener mediante reducción de una sal precursora, preferentemente una sal de oro, plata, platino, rodio

o paladio y combinaciones de ellas. Opcionalmente comprende la adición de H₂O acelerando la formación de los materiales compuestos.

Según una variante adicional de este procedimiento la etapa b) comprende poner en contacto uno o más óxidos metálicos, uno o más fosfatos metálicos o mezclas de ellos, con el producto resultante de la etapa a) obteniéndose un material grafeno /
5 óxido metálico o grafito / óxido metálico.

Según una segunda variante adicional de este procedimiento la etapa b) comprende poner en contacto un precursor de uno o más óxidos metálicos, preferentemente una o más sales metálicas, con el producto resultante de la etapa a) obteniéndose un
10 material grafeno / óxido metálico o grafito / óxido metálico.

Según el método de la presente invención, dependiendo del metal y su grado de oxidación la síntesis de los materiales compuestos grafeno/metal o grafeno/óxido metálico, se puede llevar a cabo de varias maneras:

i) A partir de metales, y especialmente metales nobles tales como Au, Ag, Pt, Pd y Rh
15 para obtener materiales compuestos del tipo grafeno/metal.

La síntesis se lleva a cabo mediante reducción de una sal precursora adecuada, que puede ser cualquier sal de oro, plata, platino, rodio o paladio y combinaciones de ellas, como por ejemplo, acetatos, nitratos, haluros, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cianatos, tiocianatos, etc. Ejemplos de sales son: AuCl₃ (tricloruro de oro(III)), AuCl
20 (cloruro de oro (I)), HAuCl₄ (ácido cloroaúrico), HAuCl₄ · xH₂O (ácido cloroaúrico hidratado), AgBrO₃ (bromato de plata), Ag₂CO₃ (carbonato de plata), Ag₂CrO₄ (cromato de plata), AgNO₃ (nitrato de plata), AgCl (cloruro de plata), Ag₃C₆H₅O₇ · xH₂O (citrato de plata (I) hidratado), AgOCN (cianato de plata), AgCN (cianuro de plata), AgF (fluoruro de plata), AgSbF₆ (hexafluoro antimonato de plata), AgAsF₆
25 (hexafluoroarsenato de plata), AgPF₆ (hexafluorofosfato de plata), AgHF₂ (hidrógeno fluoruro de plata), AgI (yoduro de plata), CH₃CH(OH)COOAg (lactato de plata), CH₃CO₂Ag (acetato de plata), AgVO₃ (metavanadato de plata), Ag₂MoO₄ (molibdato de plata), AgNO₂ (nitrito de plata), C₂F₅CO₂Ag (pentafluoro propionato de plata), AgClO₄ (perclorato de plata anhidro), AgClO₄ · H₂O (perclorato de plata monohidrato), AgClO₄ · H₂O (perclorato de plata hidratado), AgReO₄ (per-renato de
30 plata), AgBF₄ (tetrafluoroborato de plata), AgSCN (tiocianato de plata), K₂PtCl₄ (tetracloroplatinato (II) de potasio), PtCl₂ [cloruro de platino (II)], H₂PtCl₆ (ácido cloroplatínico), Pt(NH₃)₂Cl₄ (*cis*-, *trans*-diamino tetracloroplatino (IV), H₂PtBr₆ · xH₂O

- (hexabromo platinato (IV) hidrato), $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ (hidrógeno hexahidroxiplatinato (IV)), PtBr_2 (bromuro de platino), PtCl_4 (tetracloruro de platino), $\text{Pt}(\text{CN})_2$ (cianuro de platino), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (*trans*-dicloruro de diamin platino (II)), PtI_2 (yoduro de platino), $\text{C}_4\text{K}_2\text{N}_4\text{PtS}_4$, (tetrakis(tiocianato)platinato (II) de potasio), PdCl_2 (cloruro de paladio),
- 5 H_2PdCl_4 (tetracloropaladato de dihidrógeno), $\text{Pd}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ [cloruro de (etilendiamin) paladio (II)], PdBr_2 (bromuro de paladio (II)), PdCl_2 (cloruro de paladio (II)), $\text{Pd}(\text{CN})_2$ (cianuro de paladio (II)), PdI_2 (ioduro de paladio (II)), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de paladio (II) dihidrato), $\text{K}_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tiosulfato de potasio paladio (II) monohidrato)), PdSO_4 (sulfato de paladio (II)), $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$ (bromuro de tetraamin
- 10 paladio (II)), $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cloruro de tetraamin paladio (II) monohidrato) , $\text{Rh}_2(\text{OOCCH}_3)_4$ (acetato de rodio (II) dimérico), RhCl_3 (cloruro de rodio (III)), $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de rodio (III) hidrato), $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2)_2\text{Rh}]_2$ (heptafluorobutirato de rodio (II) dimérico), $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_{3-y}(\text{NO}_3)_y$ $y=2-3$ (nitrato de rodio (III) hidrato), $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (nitrato de rodio (III)), $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ (sulfato de rodio (III)) etc.
- 15 Como agente reductor se puede emplear borohidruro de sodio (NaBH_4) (principalmente), borohidruro de litio (LiBH_4), tetrahidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) u otros agentes como por ejemplo ácidos orgánicos, tales como ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido picolínico, ácido fórmico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acético, ácido salicílico, ácido fumárico, ácido L-málico, ácido L-tartárico, sales de
- 20 dichos ácidos orgánicos, como por ejemplo, citrato sódico, vitamina B6 (piridoxina), vitamina B2 (riboflavina y la sal hidratada de riboflavina 5'-monofosfato), aminoácidos naturales, tales como L-arginina, L-asparagina, glicina, ácido L-glutámico, L-histidina, L-metionina, L-tirosina, dipeptidos, tales como L-carnosina, tripeptidos, tales como L-glutation o agentes reductores como, etilenglicol.
- 25 Según la presente invención, realizaciones particulares comprenden la adición de la sal metálica precursora sobre una suspensión de grafito exfoliado/grafeno en un DEP, y posteriormente la adición del agente reductor. A continuación se agita la mezcla resultante y se aísla el material compuesto obtenido, por ejemplo, por filtración. Realizaciones particulares adicionales comprenden opcionalmente, la
- 30 adición de H_2O para acelerar la formación de las NPs. Un ejemplo particular según la presente invención es la reparación del composite grafeno/Au, grafeno/Pt.

ii) A partir de óxidos metálicos o fosfatos metálicos: una variante del método de la presente invención para preparar materiales compuestos grafeno/óxido metálico o grafeno/óxido metálico, comprende disolver directamente uno o más óxidos metálicos, tales como óxidos metálicos comerciales (como por ejemplo Fe_3O_4 , comercial de Aldrich), uno o más fosfatos metálicos, o una mezcla de ellos, en el disolvente eutéctico y añadir la disolución obtenida sobre una suspensión del grafeno en el DEP. Posteriormente se promueve la precipitación del óxido mediante la adición de un “antidisolvente” (es decir un disolvente donde el óxido o el fosfato no sea soluble). Como antidisolventes se puede emplear H_2O o EtOH . Se observa la formación de NPs de óxido metálico sobre la superficie del grafeno/grafito exfoliado. Opcionalmente, también se puede añadir directamente el óxido o el fosfato en forma sólida sin disolverlo previamente, sobre la suspensión del grafeno en el DEP. Este es el método más directo empleado.

Se puede utilizar cualquier óxido metálico, tales como óxidos de los metales aluminio, estaño, cobalto, hierro, manganeso, níquel, molibdeno, titanio, cobre, cerio, rutenio, manganeso, zinc, cromo, vanadio, bismuto, silicio, indio, germanio, arsénico y combinaciones de los mismos. Ejemplos concretos son por ejemplo SnO_2 (óxido de estaño), Co_3O_4 (óxido de cobalto (II,III)), Fe_2O_3 (óxido de hierro (III)), Mn_3O_4 (óxido de manganeso (II,III)), MnO (óxido de manganeso), Fe_3O_4 (óxido de hierro (II,III)), NiO (óxido de níquel), MoO_3 (trióxido de molibdeno), TiO_2 (dióxido de titanio), CuO (óxido de cobre (II)), Cu_2O (óxido de cobre (I)), CeO_2 (óxido de cerio (IV)), RuO_2 (óxido de rutenio (IV)), MnO_2 (óxido de manganeso (IV)), ZnO (óxido de zinc), MoO_2 (óxido de molibdeno (IV)), V_2O_3 (óxido de vanadio (III)), V_2O_5 (óxido de vanadio (V)), Cr_2O_3 (óxido de cromo (III)), CrO_3 (óxido de cromo (VI)), Mn_2O_3 (óxido de manganeso (III)), MnO (óxido de manganeso (II)), SiO_2 (óxido de silicio), In_2O_3 (óxido de indio (III)), Bi_2O_3 (óxido de bismuto (III)) y óxidos metálicos compuestos como por ejemplo, BiFeO_3 (óxido de bismuto férrico), NiFe_2O_4 (ferrita de níquel), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (espinela de titanato de litio), LiFePO_4 (fosfato de hierro-litio), $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (fosfato de litio vanadio).

Esta variante del método de la presente invención para preparar este tipo de materiales compuestos grafeno/óxido metálico, tiene la ventaja adicional de que se beneficia de una de las características más interesantes de los DEP, que consiste en su capacidad para disolver óxidos metálicos.

Ejemplos concretos preparados ventajosamente mediante este método son los materiales compuestos grafeno/ Fe_3O_4 , grafeno Co_3O_4 y grafeno/ NiO .

ii) Según una variante adicional de la presente invención, se puede preparar un material compuesto grafeno/óxido metálico o grafito/óxido metálico a partir de la hidrólisis de un precursor adecuado del tipo de una sal metálica que puede ser cualquiera, por ejemplo: sales mencionadas en el apartado i) anterior, sales de otros metales, tales como sales de aluminio, estaño, cobalto, hierro, manganeso, níquel, molibdeno, titanio, cobre, cerio, rutenio, manganeso, zinc, cromo, vanadio, oro, plata, platino, rodio, silicio, bismuto, indio, germanio, arsénico y combinaciones de ellas. Ejemplos concretos son SnCl_2 , FeCl_3 , FeCl_2 , NiCl_2 , TiCl_4 , tetraisopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, CuCl , CuCl_2 , CeCl_3 , MnCl_2 , CoCl_2 , CrCl_3 , RuCl_3 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , AgCl , HAuCl_2 , HAuCl_4 , AgNO_3 , H_2PtCl_6 , H_2PdCl_4 , RuCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, CuSO_4 , FeSO_4 , ZnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Las sales pueden ser además de cualquier tipo, como por ejemplo acetatos, sulfatos, nitratos, haluros, fosfatos, carbonatos, cianatos, cianuros, tiocianatos etc.

El grafeno puede estar presente en estos materiales en forma de lámina como una sola capa de átomos de carbono, o como varias monocapas apiladas. Las partículas metálicas o de óxidos metálicos pueden estar presentes sobre una cara o sobre ambas caras de la lámina de grafeno o grafito exfoliado.

La composición de los materiales compuestos obtenidos se puede determinar – sin ser limitantes – por métodos convencionales y conocidos para expertos en la técnica, tales como espectroscopía, por ejemplo espectroscopía de absorción atómica, gravimetría, microscopía o cualquier otra técnica de análisis químico cuantitativo.

La presente invención tiene como objeto adicional un material compuesto grafito exfoliado / metal, grafeno / metal, grafito exfoliado / óxido metálico o grafeno / óxido metálico, obtenido por el método descrito en una de las reivindicaciones 33 a 39.

Según realizaciones particulares, el metal está seleccionado entre oro, plata, platino, paladio, rodio, aluminio, estaño, cobalto, hierro, manganeso, níquel, molibdeno, titanio, cobre, cerio, rutenio, manganeso, zinc, cromo, vanadio, bismuto, silicio y mezclas de ellos.

Según realizaciones preferentes, dicho material compuesto está seleccionado entre: un composite grafeno/ NiO , un composite grafeno/ Fe_3O_4 , un composite grafeno/ Au , un composite grafeno/ Ag , un composite grafeno/ Pt , un composite grafeno/ Co_3O_4 y un composite grafeno/ TiO_2 .

La presente invención tiene como objeto adicional el uso del grafito exfoliado definido en la reivindicación 21, o del grafeno obtenido de definido en la reivindicación 22, o del material compuesto polimérico definido en la reivindicación 30 o 43, o del material compuesto definido en la reivindicación 41 o 42, para la fabricación de dispositivos electrónicos, almacenamiento de energía, dispositivos convertidores de energía, fabricación de materiales magnéticos o fabricación de materiales mecanorresistentes.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La **figura 1** es una imagen de TEM de una muestra de grafito exfoliado en un DEP, obtenido mediante la variante A descrita en el ejemplo 1, donde se observan láminas de grafeno y grafito exfoliado.

La **figura 2** es una imagen de TEM de una muestra de grafito exfoliado en un DEP, obtenido mediante la variante B descrita en el ejemplo 2, donde se observan láminas de grafeno y grafito exfoliado.

La **figura 3** es una imagen de TEM de un material compuesto polimerico formado por polianilina y grafito exfoliado, obtenido mediante el empleo de un DEP y siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 3.

La **figura 4** muestra una composición de grafito en un DEP (cloruro de colina/etilenglicol, proporción 1:2), a) antes de homogeneizar y b) después de homogeneizar.

La **figura 5** muestra una imagen de grafito exfoliado según el ejemplo 4, realizada con el microscopio de transmisión electrónica.

La **figura 6** muestra un espectro Raman del grafito exfoliado según el ejemplo 4.

La **figura 7** muestra una imagen de copos de grafito, preparados según el ejemplo 5, realizada con el microscopio de transmisión electrónica.

La **figura 8** muestra una imagen de composite grafeno/NiO, preparado según el ejemplo 6, realizada con el microscopio de transmisión electrónica.

La **figura 9** muestra una imagen de un composite grafeno/Fe₃O₄ preparado según el ejemplo 7, realizada con el microscopio de transmisión electrónica.

La **figura 10** muestra una imagen de un composite grafeno/Au preparado según el ejemplo 8, realizada con el microscopio de transmisión electrónica.

La **figura 11** muestra una imagen de un composite grafeno/Co₃O₄ preparado según el ejemplo 9, realizada con el microscopio de transmisión electrónica.

- 5 La **figura 12** muestra una imagen de un composite grafeno/Ag preparado según el ejemplo 10, realizada con el microscopio de transmisión electrónica.

La **figura 13** muestra una imagen de un composite grafeno/Pt preparado según el ejemplo 11, realizada con el microscopio de transmisión electrónica.

- 10 La **figura 14** muestra una imagen de un composite grafeno/TiO₂ preparado según el ejemplo 12, realizada con el microscopio de transmisión electrónica.

La **figura 15** muestra una imagen de un composite grafeno/celulosa preparado según el ejemplo 13.

La **figura 16** muestra un espectro de difracción de rayos X (XRD) de un composite grafeno/celulosa preparado según el ejemplo 13.

15

EJEMPLOS:

Ejemplo 1

Exfoliación de grafito sintético. Variante A

- 20 Se añade grafito en polvo (sintético, < 20 micras, Sigma-Aldrich, 100 mg) sobre 9.900 g de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se sónica durante aproximadamente tres horas en un baño de ultrasonidos, obteniéndose una dispersión homogénea de color oscuro. Se añaden 20 ml de etanol absoluto sobre la mezcla y se deja agitando durante 20 minutos en una placa agitadora. A continuación la mezcla se filtra a vacío
- 25 a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 20 ml adicionales de etanol absoluto y posteriormente se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas. El sólido resultante se redispersa en 100 ml de etanol y se sónica durante 15 minutos tras los cuales se centrifuga para separar el material gráfítico no exfoliado del grafeno. Se toman 80 ml del sobrenadante, a partir de los cuales se
- 30 preparan las muestras para su análisis. Unas gotas de dicha suspensión se añaden

sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observan mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). Tal y como se muestra en la Figura 1, se observa la presencia tanto de monocapas de grafeno, así como de estructuras compuestas por pocas láminas de grafeno apiladas. Hay que tener en cuenta que durante el proceso de preparación de la muestra para su análisis por TEM, se produce una agregación parcial de las láminas de grafeno durante la evaporación del disolvente.

Ejemplo 2

Exfoliación de grafito sintético. Variante B

Se añade grafito en polvo (sintético, < 20 micras, Sigma-Aldrich, 1.0 g) sobre 9.0 g de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se agita en una placa agitadora (IKA, Rct Basic) durante aproximadamente 16 horas, obteniéndose una dispersión homogénea de color oscuro. Se añaden 40 ml de etanol absoluto sobre la mezcla y se deja agitando durante 20 minutos adicionales. A continuación la mezcla se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 50 ml adicionales de etanol absoluto y posteriormente se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas. El sólido resultante se redispersa en 300 ml de DMF y se sónica durante 15 minutos tras los cuales se centrifuga para separar el material grafitico no exfoliado del grafeno. Se toman 250 ml del sobrenadante y se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con etanol absoluto (50 ml) y posteriormente se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas, obteniéndose 102 mg de un polvo gris oscuro. Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). Tal y como se muestra en la Figura 2, se observa la presencia tanto de monocapas de grafeno, así como de estructuras compuestas por pocas láminas de grafeno apiladas. Hay que tener en cuenta que durante el proceso de preparación de la muestra para su análisis por TEM, se produce una agregación parcial de las láminas de grafeno durante la evaporación del disolvente.

Ejemplo 3

Preparación de un material compuesto polimérico de polianilina (PANI)/grafito exfoliado.

Se añaden 5 mg de grafito exfoliado obtenidos según el procedimiento descrito en el ejemplo 2 sobre 5 ml de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se sónica durante 15 minutos en un baño de ultrasonidos (sonicador). Por otro lado, se añaden 5 45 mg de polianilina (PANI, estructura de cloruro de emeraldina) sintetizada anteriormente por polimerización a 0°C de anilina en medio ácido empleando persulfato amónico como oxidante, según una relación molar oxidante:monómero de 4:1, sobre 20 ml de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2 y la mezcla se sónica hasta 10 que se observa la disolución total del polímero (aproximadamente una hora), obteniéndose una disolución de color verde. Se juntan ambas dispersiones y la mezcla resultante se sónica durante una hora y posteriormente se agita durante aproximadamente 16 horas en una placa agitadora (IKA, Rct Basic). Se añaden lentamente 100 ml de etanol absoluto y la mezcla resultante se agita durante 20 15 minutos adicionales y posteriormente se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (tamaño de poro: 0.45 micras). El residuo se lava con 100 ml adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas, obteniéndose 49.2 mg de un polvo de color negro. Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de 20 sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). En la Figura 3, se muestra una imagen de TEM del material compuesto formado por PANI/grafito exfoliado. La conductividad del material compuesto PANI/grafito obtenido, se midió preparando una pastilla con dicho material 25 y midiendo su conductividad mediante el método de las cuatro puntas, obteniéndose un valor de 650 S m^{-1} . Este valor es aproximadamente cuatro veces mayor al valor obtenido para una pastilla compuesta únicamente por PANI (160 S m^{-1}).

Ejemplo 4

Exfoliación de grafito sintético. Variante C

30 Se añade 1.0 g de grafito en polvo (sintético, < 20 micras, Sigma-Aldrich, número de producto 282863) sobre 100 mL de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se homogeneiza con un dispersor (T25 Ultra-Turrax, IKA) durante una hora a 8000 rpm, obteniéndose una dispersión homogénea de color oscuro. La dispersión resultante se

centrifuga durante 90 minutos a 1700 rpm (420g, centrifugadora Unicen 21). Se toman 80 mL del sobrenadante y se añaden 80 mL de etanol. La mezcla resultante se centrifuga a 4200 rpm (2600g, centrifugadora Unicen 21) durante una hora, tras la cual se elimina el sobrenadante. Sobre el residuo se añaden 80 ml adicionales de etanol y tras un minuto de sonicación en un baño sonicador se centrifuga la dispersión resultante a 4200 rpm (2600g, centrifugadora Unicen 21) durante una hora y posteriormente se elimina el sobrenadante.

El residuo se seca en una estufa a 60 °C durante 12 horas, obteniéndose 37 mg de un polvo gris oscuro. Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). El resultado se puede ver en la figura 5. En la figura 6 se muestra un espectro Raman del producto obtenido. La baja intensidad de la banda D, asociada a la presencia de defectos, a 1570 cm⁻¹ es indicativa de buena calidad del producto exfoliado obtenido.

Ejemplo 5

Exfoliación de copos de grafito.

Se añade 1.0 g de grafito en copos (Sigma-Aldrich, número de producto 332461, + 100 mesh) sobre 100 mL de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se homogeneiza con un dispersor (T25 Ultra-Turrax, IKA) durante una hora a 8000 rpm, obteniéndose una dispersión homogénea de color oscuro. La dispersión resultante se centrifuga durante una hora a 420g (1700 rpm, centrifugadora Unicen 21) y a continuación se toman 80 mL del sobrenadante y se añaden 80 mL de etanol absoluto. La mezcla resultante se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 100 mL adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas, obteniéndose 27 mg de un polvo gris oscuro. Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 7. Adicionalmente, la eliminación del etanol en un rotavapor a

presión reducida, permite la recuperación del disolvente eutéctico profundo que puede ser reutilizado.

Ejemplo 6

Preparación composite grafeno/NiO

- 5 Se añade 1.0 g de grafito en copos (Sigma-Aldrich, número de producto 332461, + 100 mesh) sobre 100 mL de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se homogeneiza con un dispersor (T25 Ultra-Turrax, IKA) durante una hora a 8000 rpm, obteniéndose una dispersión homogénea de color oscuro. La dispersión resultante se
- 10 centrifuga durante una hora a 420g (1700 rpm, centrifugadora Unicen 21) y a continuación se toman 80 mL del sobrenadante y se añaden 15 mg de óxido de níquel (Sigma-Aldrich, número de producto 637130). La mezcla resultante se sonica durante aproximadamente 5 minutos en un baño sonicador y a continuación se añaden 2 mL de etanol absoluto. La mezcla se sonica durante 15 minutos adicionales
- 15 y a continuación se agita en una placa agitadora (IKA, Rct Basic) durante 3 horas. Transcurrido este periodo de tiempo se añaden 80 mL adicionales de etanol absoluto y la mezcla resultante se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 100 mL adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas, obteniéndose 25 mg de un polvo gris oscuro.
- 20 Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 8.

25 Ejemplo 7

Preparación composite grafeno/Fe₃O₄

- Se añade 1.0 g de grafito en copos (Sigma-Aldrich, número de producto 332461, + 100 mesh) sobre 100 mL de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se
- 30 homogeneiza con un dispersor (T25 Ultra-Turrax, IKA) durante una hora a 7000 rpm, obteniéndose una dispersión homogénea de color oscuro. La dispersión resultante se centrifuga durante una hora a 420g (1700 rpm, centrifugadora Unicen 21) y a

continuación se toman 80 mL del sobrenadante y se añaden 15 mg de óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 , Sigma-Aldrich, número de producto 637106). La mezcla resultante se sonica durante aproximadamente 5 minutos en un baño sonicador y a continuación se añaden 2 mL de etanol absoluto. La mezcla se sonica durante 15 minutos adicionales y a continuación se agita en una placa agitadora (IKA, Rct Basic) durante 3 horas. Transcurrido este periodo de tiempo se añaden 80 mL adicionales de etanol absoluto y la mezcla resultante se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 100 mL adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas, obteniéndose 22 mg de un polvo gris oscuro.

Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 9.

15 Ejemplo 8

Preparación de composite grafeno/Au

Se añaden 10 mg de grafito exfoliado obtenidos según el procedimiento descrito en el ejemplo 4 y 30 mg de $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sobre 30 mL de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se sónica durante 15 minutos en un baño sonicador. A continuación se añaden 10 mg de borohidruro sódico (NaBH_4) y la mezcla resultante se agita durante 30 minutos, tras los cuales se añade agua (1 mL). La mezcla se agita durante 6 horas, tras las cuales se añade etanol absoluto (30 ml) y posteriormente se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 100 mL adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas. Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 10.

Ejemplo 9

Preparación composite grafeno/ Co_3O_4

Se añaden 2.0 g de grafito en copos (Sigma-Aldrich, número de producto 332461, + 100 mesh) sobre 100 mL de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se homogeneiza con un dispersor (T25 Ultra-Turrax, IKA) durante una hora a 6000 rpm, obteniéndose una dispersión homogénea de color oscuro. La dispersión resultante se centrifuga durante una hora a 420g (1700 rpm, centrifugadora Unicen 21). Se toman 80 mL del sobrenadante y se añaden 25 mg de Co_3O_4 (Sigma-Aldrich, número de producto 637025). La mezcla resultante se homogeneiza con un dispersor (T25 Ultra-Turrax, IKA) durante 5 minutos a 4000 rpm tras los cuales se añaden 2 mL de etanol absoluto y la mezcla resultante se dispersa durante 30 minutos adicionales a 4000 rpm. Posteriormente, se añaden 80 mL de etanol y la mezcla resultante se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 100 mL adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas. Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 11.

Ejemplo 10

Preparación composite grafeno/Ag

Se añaden 10 mg de grafito exfoliado obtenidos según el procedimiento descrito en el ejemplo 5 y 17 mg de AgNO_3 sobre 30 mL de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se sónica durante 15 minutos en un baño sonicador. A continuación se añaden 27 mg de borohidruro sódico (NaBH_4) y la mezcla resultante se agita durante 30 minutos, tras los cuales se añade agua (0.5 mL) gota a gota. La mezcla se agita durante 6 horas, tras las cuales se añade etanol absoluto (30 ml) y posteriormente se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 100 mL adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas, obteniéndose 17 mg de un polvo gris oscuro. Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 12.

Ejemplo 11

Preparación composite grafeno/Pt

Se añaden 10 mg de grafito exfoliado obtenidos según el procedimiento descrito en el ejemplo 5 y 20 mg de PtCl_2 sobre 30 mL de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se sónica durante 15 minutos en un baño sonicador. A continuación se añaden 25 mg de borohidruro sódico (NaBH_4) y la mezcla resultante se agita durante 30 minutos, tras los cuales se añade agua (0.5 mL) gota a gota. La mezcla se agita durante 5 horas, tras las cuales se añade etanol absoluto (30 ml) y posteriormente se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 100 mL adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas, obteniéndose 19 mg de un polvo gris oscuro. Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 13.

Ejemplo 12

Preparación composite grafeno/ TiO_2

Se añaden 10 mg de grafito exfoliado obtenidos según el procedimiento descrito en el ejemplo 5 y 15 mg de tetraisopropóxido de titanio $[\text{Ti}(\text{iOPr})_4]$ sobre 30 mL de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2. La mezcla se sónica durante 15 minutos en un baño sonicador tras los cuales se añade agua (0.5 mL) gota a gota. A continuación la mezcla resultante se agita durante 3 horas a 60°C , tras las cuales se añade etanol absoluto (30 ml) y posteriormente se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 micras). El residuo se lava con 100 mL adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas, obteniéndose 17 mg de un polvo gris. Para el análisis de la muestra, se toma un miligramo de dicho polvo y se dispersa en 5 ml de etanol absoluto mediante 15 minutos de sonicación. Se toman unas gotas de dicha dispersión y se añaden sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se observa mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM). La imagen se muestra en la figura 14.

Ejemplo 13

Preparación de un material compuesto polimérico de celulosa/grafito exfoliado.

Se añaden 2 mg de grafito exfoliado obtenidos según el procedimiento descrito en el ejemplo 2 y 48 mg de celulosa en fibras (Sigma-Aldrich) sobre 50 ml de un disolvente eutéctico profundo compuesto por una mezcla de cloruro de colina y etilenglicol en proporción molar 1:2 y la mezcla resultante se agita durante aproximadamente 10 horas a 60°C. Posteriormente se añaden 50 ml de etanol absoluto y la mezcla resultante se agita durante 20 minutos adicionales y posteriormente se filtra a vacío a través de una membrana de nylon (tamaño de poro: 0.45 micras). El residuo se lava con 100 ml adicionales de etanol absoluto y se seca en una estufa a 60°C durante 12 horas, obteniéndose 49.7 mg de un material laminado de color gris claro (Figura 16). El espectro de difracción de rayos X en polvo (XRD) del composite grafeno/celulosa se muestra en la Figura 15.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la obtención de grafito exfoliado, caracterizado porque comprende:
 - a) preparar una primera mezcla de grafito y un disolvente eutéctico profundo y
 - 5 b) homogeneizar sustancialmente la primera mezcla obteniéndose una mezcla homogeneizada que contiene grafito exfoliado.
2. El método según la reivindicación 1, que comprende además:
 - unir dicha mezcla homogeneizada que contiene grafito exfoliado con una segunda mezcla, preparada previamente, de un polímero y un disolvente eutéctico profundo,
 - 10 obteniéndose un material compuesto polimérico que comprende grafito exfoliado.
3. El método según la reivindicación 1, que comprende además:
 - deshomogeneizar la mezcla homogeneizada obteniendo una mezcla deshomogeneizada.
4. El método según la reivindicación 1, que comprende además:
 - 15 - deshomogeneizar la mezcla homogeneizada obteniendo una mezcla deshomogeneizada y
 - extraer grafito exfoliado de la mezcla deshomogeneizada obteniendo grafito exfoliado aislado.
5. El método según la reivindicación 1, que comprende además:
 - 20 - deshomogeneizar la mezcla homogeneizada obteniendo una mezcla deshomogeneizada,
 - extraer grafito exfoliado de la mezcla deshomogeneizada obteniendo grafito exfoliado aislado,
 - mezclar grafito exfoliado aislado con un DEP obteniendo una mezcla grafito-
 - 25 exfoliado-DEP, y
 - combinar la mezcla grafito-exfoliado-DEP con un polímero obteniendo un material polimérico que comprende grafito exfoliado.

6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el disolvente eutéctico profundo comprende una sal de amonio y un donador de enlace de hidrogeno.
7. Método según la reivindicación 6, en el que la sal de amonio es un haluro de amonio.
8. Método según la reivindicación 7, en el que la sal de amonio es cloruro de N-(2-hidroxietil) trimetilamonio.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el donador de enlace de hidrogeno está seleccionado entre un alcohol, una amina, una amida, una urea, una tiourea, un imidazol y un ácido carboxílico.
10. Método según la reivindicación 9, en el que el donador de enlace de hidrogeno es etilenglicol.
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que el grafito exfoliado comprende láminas de grafito de diversos espesores.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 caracterizado porque dicho grafito exfoliado está compuesto al menos parcialmente por láminas del espesor del grafeno, tal que al menos parte de dicho grafito exfoliado es grafeno.
13. Método según la reivindicación 1, en el que la homogeneización de la mezcla se realiza mediante suministro de energía.
14. Método según la reivindicación 1 en el que la homogeneización se realiza mediante la agitación de la primera mezcla.
15. Método según la reivindicación 1 en el que la homogeneización se realiza mediante la sonicación de la primera mezcla.
16. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque no se aplica corriente eléctrica a la mezcla.
17. Método según la reivindicación 1 caracterizado porque no se aplica una diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos grafiticos.
18. Método según la reivindicación 2, en el que la segunda mezcla de polímero y disolvente es una mezcla sustancialmente homogénea

19. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 o 5, que comprende la extracción del material compuesto polimérico que contiene grafito exfoliado.
20. Mezcla homogeneizada obtenida mediante un método según la reivindicación 1 que contiene grafito exfoliado y un disolvente eutéctico profundo.
- 5 21. Grafito exfoliado obtenido de acuerdo con el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
22. Grafeno obtenido de acuerdo con el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
23. Mezcla de grafito y un disolvente eutéctico profundo que comprende cualquier
10 proporción de grafito en peso respecto al peso total de la mezcla.
24. Mezcla de grafito y un disolvente eutéctico profundo según la reivindicación 23, en la cual la proporción de grafito en peso respecto al peso total de la mezcla está comprendida entre 0,01% y 20%.
25. Mezcla según la reivindicación 23 o 24 en la que el disolvente eutéctico profundo
15 comprende una sal de amonio y un donador de enlace de hidrogeno.
26. Mezcla según la reivindicación 25, en la que la sal de amonio es un haluro de amonio.
27. Mezcla según la reivindicación 26, en la que la sal de amonio es cloruro de N-(2-hidroxietil) trimetilamonio.
- 20 28. Mezcla según la reivindicación 25, en la que el donador de enlace de hidrogeno está seleccionado entre un alcohol, una amina, una amida, una urea, una tiourea, un imidazol y un ácido carboxílico.
29. Mezcla según la reivindicación 28, en la que el donador de enlace de hidrogeno es etilenglicol.
- 25 30. Material compuesto polimérico que comprende grafito exfoliado, caracterizado porque dicho material polimérico ha sido preparado por el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2, 5 o 19.
31. Material compuesto polimérico que comprende grafito exfoliado, según la reivindicación 30, caracterizado porque el grafito exfoliado es grafeno.

32. Material compuesto polimérico según las reivindicaciones 30 o 31, caracterizado porque el polímero es un polímero conductor.

33. Un procedimiento para preparar un material compuesto grafito exfoliado / metal, grafeno / metal, grafito exfoliado / óxido metálico o grafeno / óxido metálico, caracterizado porque comprende:

- a) llevar a cabo el método definido en la reivindicación 1 y
- b) poner en contacto el producto resultante de la etapa a) con un compuesto seleccionado entre uno o más metales, uno o más óxidos metálicos, y una o más sales metálicas.

34. Un procedimiento según la reivindicación 33, en el que la etapa b) comprende poner en contacto uno o más metales con el producto resultante de la etapa a) obteniéndose un material compuesto grafeno/metal, o grafito / metal.

35. Un procedimiento según la reivindicación 34, en el que el metal se obtiene mediante reducción de una sal precursora, preferentemente una sal de oro, plata, platino, rodio o paladio y combinaciones de ellas.

36. Un procedimiento según la reivindicación 34, que comprende la adición de H₂O acelerando la formación de los materiales compuestos.

37. Un procedimiento según la reivindicación 33, en el que la etapa b) comprende poner en contacto uno o más óxidos metálicos, uno o más fosfatos metálicos o mezclas de ellos, con el producto resultante de la etapa a) obteniéndose un material grafeno / óxido metálico o grafito / óxido metálico.

38. Un procedimiento según la reivindicación 37, que comprende adicionalmente la precipitación del óxido metálico mediante la adición de un disolvente en el que el óxido no sea soluble.

39. Un procedimiento según la reivindicación 33, en el que la etapa b) comprende poner en contacto un precursor de uno o más óxidos metálicos, preferentemente una o más sales metálicas, con el producto resultante de la etapa a) obteniéndose un material grafeno / óxido metálico o grafito / óxido metálico.

- 40.** Un material compuesto grafito exfoliado / metal, grafeno / metal, grafito exfoliado / óxido metálico o grafeno / óxido metálico, obtenido por el método descrito en una de las reivindicaciones 33 a 39.
- 41.** Un material compuesto según la reivindicación 40 en el que el metal está
5 seleccionado entre oro, plata, platino, paladio, rodio, aluminio, estaño, cobalto, hierro, manganeso, níquel, molibdeno, titanio, cobre, cerio, rutenio, manganeso, zinc, cromo, vanadio, bismuto, silicio, indio, germanio, arsénico y mezclas de ellos.
- 42.** Un material compuesto según la reivindicación 40 seleccionado entre: un
10 composite grafeno/NiO, un composite grafeno/Fe₃O₄, un composite grafeno/Au, un composite grafeno/Ag, un composite grafeno/Pt, un composite grafeno/Co₃O₄, y un composite grafeno/TiO₂.
- 43.** Un material compuesto polimérico obtenido según el método definido en la reivindicación 1, que es celulosa/grafito exfoliado.
- 44.** Uso del grafito exfoliado definido en la reivindicación 21, o del grafeno obtenido
15 de definido en la reivindicación 22, o del material compuesto polimérico definido en la reivindicación 30 o 43, o del material compuesto definido en la reivindicación 41 o 42, para la fabricación de dispositivos electrónicos, almacenamiento de energía, dispositivos convertidores de energía, fabricación de materiales magnéticos o fabricación de materiales mecanorresistentes.