

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 036 866**

21 Número de solicitud: 202430217

51 Int. Cl.:

C01B 32/198 (2007.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.03.2024

43 Fecha de publicación de la solicitud:

25.09.2025

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA (100.00%)
Avda. de Los Castros 44
39005 SANTANDER (Cantabria) ES**

72 Inventor/es:

**RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, Fernando;
GONZÁLEZ GÓMEZ, Jesús Antonio;
FERREÑO BLANCO, Diego y
GARCÍA, Carlos Thomas**

74 Agente/Representante:

CAPITÁN GARCÍA, Nuria

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN SUSTRATO METÁLICO CON RECUBRIMIENTO DE GRAFENO**

57 Resumen:

Procedimiento de fabricación de un sustrato metálico con recubrimiento de grafeno, con buena conductividad térmica tanto en la dirección perpendicular como en la paralela a dicho sustrato, que comprende las siguientes etapas en secuencia:

- mezcla de óxido de grafeno dopado con sodio (GO:Na), realizada diluyendo GO y acetato de sodio en agua en cantidades del 2 % y 1,5 % en peso con respecto al agua, respectivamente,
- homogeneización por radiación con ultrasonido: 1,5-2,5 h;
- recubrimiento con aerógrafo de la mezcla homogeneizada sobre el sustrato con una presión de 2-3 bar, a una temperatura de 120-140 °C, aplicado a una distancia de 20-30 cm;
- calentamiento al aire a 120-140 °C durante 2,5-3,5 h.

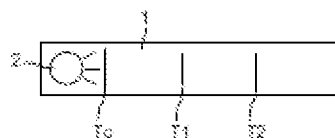


Fig.1

ES 3 036 866 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN SUSTRATO METÁLICO CON RECUBRIMIENTO DE GRAFENO

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se engloba en el campo de los recubrimientos de grafeno, en concreto, lo que se aplican sobre sustratos metálicos.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se conoce la mejora de las propiedades térmicas de una amplia variedad de materiales metálicos con la incorporación de compuestos de carbono, debido
15 fundamentalmente a la alta conductividad térmica de los mismos, por ejemplo J. Koráb *et al.*, "Thermal conductivity of unidirectional copper matrix carbon fibre composites", Composites Applied Science Manufacturing, volumen 33 (2002), págs. 577–581.

El óxido de grafeno (GO) químicamente modificado atrae una gran atención ya que
20 tiene una combinación de varias propiedades, como una resistencia mecánica extremadamente alta, buenas propiedades eléctricas y térmicas, gran área superficial y adicionalmente es químicamente inerte.

La conductividad térmica en el plano del grafeno a la temperatura ambiente está entre
25 las más altas de cualquier material conocido, aproximadamente 2000–4000 W/m.K para muestras suspendidas libremente. El extremo superior de este rango se alcanza para muestras purificadas isotópicamente con granos grandes (0,01 % ¹³C en lugar del 1,1 % de abundancia natural), mientras que el más bajo del extremo corresponde a muestras mezcladas isotópicamente o aquellas con tamaños de grano más pequeños.
30 Cualquier desorden adicional o incluso residuos de la fabricación de la muestra introducirán más dispersión de fonones y disminuirán aún más estos valores. Por comparación, la conductividad térmica del diamante natural es aproximadamente 2200 W/m.K, a temperatura ambiente (la del diamante purificado isotópicamente es 50 % más alto, aproximadamente 3300 W/m.K).

Por el contrario, el flujo de calor en la dirección del plano transversal del grafeno y el grafito está fuertemente limitado por la debilidad de las interacciones de Van der Waals entre capas. En el caso del grafeno también está limitado por las interacciones de Van der Waals débiles con sustratos adyacentes, como el SiO₂.

5

A pesar de su elevado valor a temperatura ambiente, para muestras de grafeno suspendidas libremente, la conductividad térmica en el plano del grafeno disminuye significativamente cuando este material, considerado como plano, está en contacto con un sustrato o confinado en nanocintas de grafeno (GNRs). Este comportamiento se explica porque la propagación de fonones en una hoja de grafeno atómicamente delgada es probable que sea muy sensible a las perturbaciones superficiales o de borde.

10

A temperatura ambiente, la conductividad térmica del grafeno soportado por sustratos de SiO₂ tiene un valor experimental de aproximadamente 600 W/m.K, y el de los GNR soportados se estimó como aproximadamente 80 W/m.K para muestras de 20 nm de ancho. Aunque podrían existir diferencias entre estos estudios, por ejemplo, en términos de los defectos introducidos durante la fabricación de la muestra, los resultados sugieren sin embargo una clara conveniencia del grafeno soportado en un sustrato. Para el grafeno soportado por SiO₂, la disminución de la conductividad térmica se produce como resultado del acoplamiento y dispersión de los fonones de grafeno con modos de vibración del sustrato, donde la rama de dispersión del grafeno ZA parece ser la más afectada.

15

20

Para mejorar la conductividad térmica del óxido de grafeno en la dirección perpendicular a la capa se han realizado trabajos donde proponen introducir iones de sodio (Na) entre las capas del óxido de grafeno, teniendo capas de óxido de grafeno dopado con sodio (GO:Na). Los iones de Na mejoran la conectividad entre las capas y contribuyen a mejorar la conductividad térmica en la dirección perpendicular a la capa. De esta manera se logra una menor anisotropía entre la conductividad térmica en la capa del óxido de grafeno y el valor de la conductividad térmica en la dirección perpendicular a la capa, por ejemplo.

25

30

En Samira Naghdi *et al.*, "Engineering the electrical and optical properties of graphene

oxide via simultaneous alkali metal doping and thermal annealing”, Journal of Materials Research and Technology 2020, 9(6), págs. 15824-15834, se propone mejorar su conductividad eléctrica para utilizar el GO en la industria electrónica, dopándolo con un metal alcalino y luego reduciéndolo, para obtener una capa de GO con mejores propiedades eléctricas y ópticas.

En la patente con número de publicación CN115092915 se expone una junta de capas de GO unidas mediante fibra de grafeno para mejorar la conductividad térmica transversal a las capas. La elaboración de un producto multicapa con esa configuración es compleja y de un alto coste. Una disposición análoga para formar un bloque se expone en la patente con número de publicación CN115010120.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención queda establecida y caracterizada en la reivindicación independiente, mientras que las reivindicaciones dependientes describen otras características de la misma.

El objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de un sustrato metálico con recubrimiento de grafeno. El problema técnico a resolver es establecer las etapas del procedimiento para alcanzar un recubrimiento con buena conductividad térmica tanto en la dirección perpendicular como paralela a dicho sustrato.

A la vista de lo anteriormente enunciado, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un sustrato metálico con recubrimiento de grafeno, que se caracteriza por que comprende las siguientes etapas en secuencia:

- mezcla de óxido de grafeno dopado con sodio (GO:Na), realizada diluyendo GO y acetato de sodio en agua en cantidades del 2 % y 1,5 % en peso con respecto al agua, respectivamente;
- homogeneización por radiación con ultrasonido: 1,5-2,5 horas;
- recubrimiento con aerógrafo de la mezcla homogeneizada sobre el sustrato con una presión de 2-3 bar, a una temperatura de 120-140 °C, aplicado a una distancia de 20-30 cm;
- calentamiento al aire a 120-140 °C durante 2,5-3,5 horas.

El sustrato aquí descrito se considera de tipo laminar, tanto referido a una lámina misma como a una pieza con una dimensión despreciable respecto a las otras dos, de ahí que al citar las direcciones paralela y perpendicular a dicho sustrato queda establecido que es respecto al plano mayor que forman sus caras mayores y paralelas
5 o aproximadamente paralelas, dado que las caras laterales se consideran despreciables.

La combinación de las etapas es importante para conseguir el objeto de la invención. Por ejemplo, la temperatura del sustrato es importante para la adhesión del GO:Na,
10 que combinado con la preparación del sustrato expresada se consigue un recubrimiento con alta conductividad térmica en las direcciones paralela y perpendicular a dicho sustrato.

Con el procedimiento se mejora la distribución homogénea de temperaturas en la
15 superficie del sustrato recubierto incluso aunque los aportes energéticos sean heterogéneos. De esta forma se reducen los gradientes térmicos y, en consecuencia, las tensiones y deformaciones térmicas experimentadas por el sustrato. Esto, a su vez, reduce la fatiga térmica del mismo.

20 Dada la baja reactividad del recubrimiento se consigue una protección frente a ambientes químicamente corrosivos o atacantes.

El procedimiento de la invención, dadas sus ventajas, es aplicable en diferentes industrias con altos requerimientos, como la automotriz, la construcción, la
25 aeroespacial, electrodomésticos y la petroquímica.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Se complementa la presente memoria descriptiva, con un juego de figuras, ilustrativas
30 del ejemplo preferente, y nunca limitativas de la invención.

La figura 1 representa una vista superior de un esquema de una probeta de ensayo para la medida de la conductividad térmica diferencial.

La figura 2 es una gráfica comparativa de la conductividad térmica medida.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 El procedimiento de fabricación de un sustrato metálico con recubrimiento de grafeno, según la invención comprende las siguientes etapas en secuencia:

-mezcla de óxido de grafeno dopado con sodio (GO:Na), realizada diluyendo GO y acetato de sodio en agua en cantidades del 2 % y 1,5 % en peso con respecto al agua, respectivamente,

10 -homogeneización por radiación con ultrasonido: 1,5-2,5 horas;

-recubrimiento con aerógrafo de la mezcla homogeneizada sobre el sustrato con una presión de 2-3 bar, a una temperatura de 120-140 °C, aplicado a una distancia de 20-30 cm;

-calentamiento al aire a 120-140 °C durante 2,5-3,5 horas.

15

Una opción ventajosa es que el óxido de grafeno esté en forma de copos que se diluyen en agua en una concentración de 20 mg/l. De esta manera la dilución es más efectiva y rápida.

20 Un detalle es que el espesor de la capa de óxido de grafeno es entre 2 y 4 μm, en dos aplicaciones sucesivas del recubrimiento con aerógrafo y posterior calentamiento. Con esto se consigue un espesor de capa muy conveniente en muchas aplicaciones, como en el sector de los utensilios de cocina (ollas, sartenes, etc.), con un espesor pequeño pero de alta resistencia, especialmente en uso intensivo durante mucho tiempo.

25

La figura 1 representa el método empleado para la medida de la conductividad térmica diferencial de una lámina de acero recubierto con una capa de GO:Na de 1,5 a 2 μm de espesor en una probeta (1) rectangular con una fuente de calor o foco (2) en uno de sus extremos de manera que se mide la temperatura en dos puntos, T1 y T2, a 30 distancias conocidas. La conductividad térmica se determina mediante la expresión:

$$K = QL/A(T1-T2)$$

donde K es la conductividad térmica en W/m.K, Q es la cantidad de calor que se transfiere a través del material en J/s, A es el área del material en m², T es la temperatura en grados Kelvin, L es la longitud en metros entre los puntos 1 y 2 donde

se miden las temperaturas T1 y T2. TQ es un punto cercano a la fuente de calor (2) que se usa como referencia.

Los resultados de la medición realizada se aprecian en la figura 2, que muestra la
5 representación de la conductividad térmica entre los puntos T1 y T2 del acero sin
recubrimiento (curva verde, la de más pendiente) y recubierto con GO:Na (curva azul,
la de menos pendiente, queda por debajo de la otra curva). La conductividad térmica
del metal recubierto con GO:Na se mejora en un factor de 5,1, es decir, casi en cinco
10 veces: $K_{\text{Acero SAE 1018}}/K_{\text{Acero SAE 1018+GO+Na}}=5,1$. Se representan también las
aproximaciones lineales a las curvas citadas: línea negra para la curva del acero sin
recubrimiento, línea roja para el acero recubierto con GO:Na.

REIVINDICACIONES

1.-Procedimiento de fabricación de un sustrato metálico con recubrimiento de grafeno, **caracterizado por** que comprende las siguientes etapas en secuencia:

- 5 -mezcla de óxido de grafeno dopado con sodio (GO:Na), realizada diluyendo GO y acetato de sodio en agua en cantidades del 2 % y 1,5 % en peso con respecto al agua, respectivamente,
- homogeneización por radiación con ultrasonido: 1,5-2,5 h;
- recubrimiento con aerógrafo de la mezcla homogeneizada sobre el sustrato con una
10 presión de 2-3 bar, a una temperatura de 120-140 °C, aplicado a una distancia de 20-30 cm;
- calentamiento al aire a 120-140 °C durante 2,5-3,5 h.

2.-Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1 en el que el óxido de grafeno
15 es en forma de copos que se diluyen en agua en una concentración de 20 mg/l.

3.-Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1 en el que el espesor de la capa de óxido de grafeno es entre 2 y 4 μm , con dos aplicaciones sucesivas del recubrimiento con aerógrafo y posterior calentamiento.

20

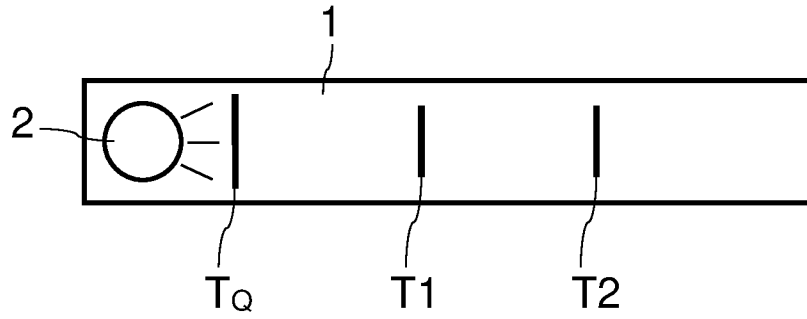


Fig.1

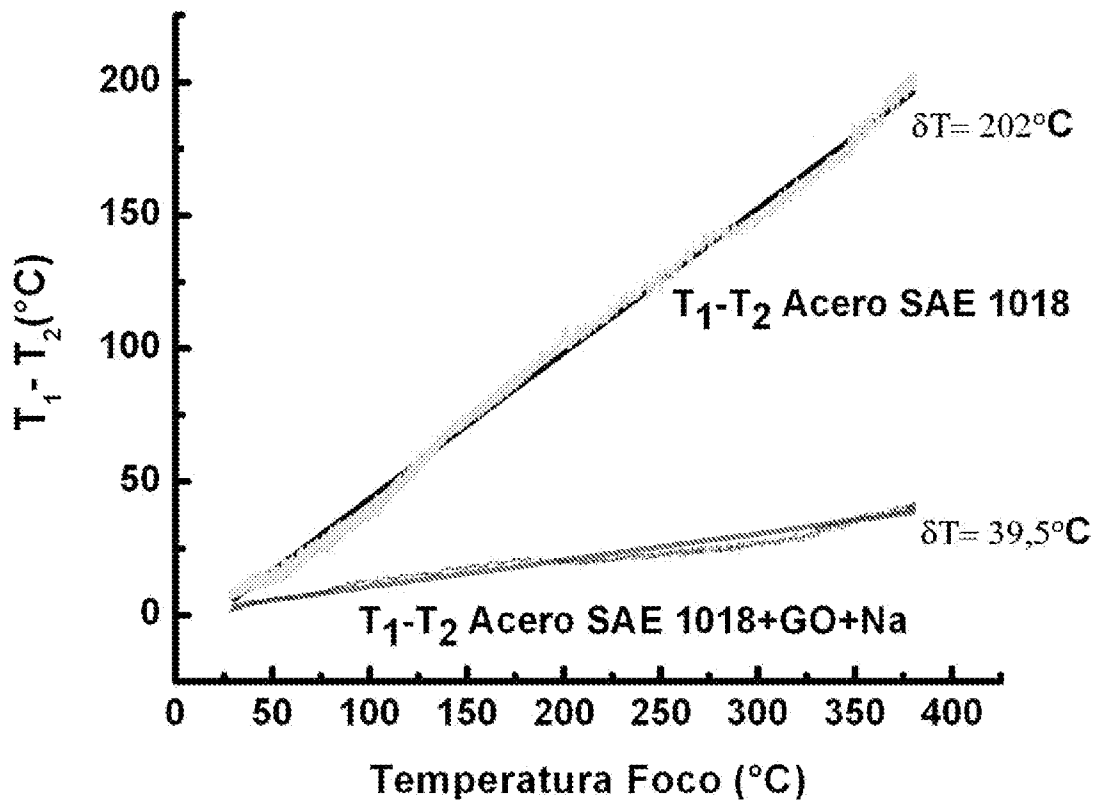


Fig.2



- 21 N.º solicitud: 202430217
22 Fecha de presentación de la solicitud: 22.03.2024
32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. ci.: **C01B32/198** (2017.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CALZADA PRIETO, C., Optimización de un tratamiento basado en la adición de capas de grafeno para la mejora de la conductividad térmica y la durabilidad de sartenes de inducción, Trabajo fin de máster, Universidad de Cantabria, septiembre de 2022, recuperado de Internet: https://hdl.handle.net/10902/26162 , resumen, apartados: 3.3. Síntesis de muestras, 4.3.1. Medida del espesor de la capa y homogeneidad, figs. 25 a 27, 29 y 30.	1-3
A	US 2023278867 A1 (JOHNSON EVAN et al.) 07/09/2023, resumen.	1-3
A	CN 106587022B B (KUNMING INST PHYSICS) 30/11/2018, resumen.	1-3
A	NAGHDI, S., et al., Engineering the electrical and optical properties of graphene oxide via simultaneous alkali metal doping and thermal annealing, Journal of Materials Research and Technology, 01/11/2020, Vol. 9, N° 6, páginas 15824-15837, ISSN 2238-7854, <DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.10.016>, resumen. Citado por el solicitante.	1-3
A	RISTIANI, D., et al., Study on magnetic properties of Na-doped rGO prepared from coconut shells, Key Engineering Materials - Magnetism and its Application, 20/11/2019, Vol. 855 KEM, páginas 160-165, ISSN 1013-9826, ISSN 1662-9795 (electronic), ISBN 978-3-0357-1704-4, <DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.855.160>, resumen.	1-3

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
05.02.2025

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

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

C01B

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