

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 253**

51 Int. Cl.:

C01B 32/23 (2007.01)

C01B 32/225 (2007.01)

C01B 32/15 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2018** **PCT/US2018/053319**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2019** **WO19070514**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2018** **E 18792637 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.12.2021** **EP 3691994**

54 Título: **Proceso para la producción de partículas reducidas de óxido de grafito**

30 Prioridad:

02.10.2017 US 20176256685 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.04.2022

73 Titular/es:

CABOT CORPORATION (100.0%)
Two Seaport Lane, Suite 1300
Boston, MA 02210, US

72 Inventor/es:

GROSZ, RON y
KYRLIDIS, AGATHAGELOS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 907 253 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de partículas reducidas de óxido de grafito

5 Esta divulgación se refiere a la producción de partículas reducidas de óxido de grafito.

Antecedentes

10 Los grafenos son estructuras planas, hexagonales basadas en carbono que, cuando se apilan conjuntamente, forman grafito. Los grafenos se pueden formar al remover físicamente capas individuales de grafito del grafito o al expandir las partículas de grafito, provocando que las capas de grafito adyacentes se separen. Las partículas de grafito se pueden oxidar para producir partículas de óxido de grafito y pueden incluir átomos de oxígeno que se unen covalentemente a la red de carbono. El óxido de grafito, similar al grafito, se puede expandir al superar las fuerzas que mantienen unidas las láminas de grafito. Las estructuras de carbono planas oxigenadas resultantes se refieren como óxido de grafito.

15 Wentian Gu et al., "Graphene Sheets from Worm-like Exfoliated Graphite", Journal of Materials Chemistry, Vol. 19, No. 21, 2009-01-01, páginas 3367-3369, divulga un método de dos pasos para obtener láminas de grafito por sonicación y exfoliación. El método comprende los pasos de

20 Preparar un compuesto de intercalación de grafito al tratar grafito con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (óxido de grafito)

Secar el compuesto de intercalación de grafito, entonces calentar rápidamente a 900°C, formando de este modo grafito tipo gusano. Se supone que la reducción se presenta simultáneamente.

25 Sumario

La presente invención proporciona un método para elaborar partículas reducidas de gusano de óxido de grafito (rGOW), el método que comprende:

30 introducir una mezcla de partículas de óxido de grafito y un fluido portador en una cámara a una temperatura mayor de 300°C; y

35 reducir el contenido de oxidante de las partículas de grafito por más de 50% en peso para producir partículas reducidas de gusano de óxido de grafito,

en donde la mezcla comprende una suspensión espesa de partículas de óxido de grafito en agua;

40 en donde la introducción comprende rociar la suspensión espesa de óxido de grafito y agua en la cámara; y

en donde la aspersión comprende alimentar en una boquilla de aspersión una primera corriente que comprende las partículas de óxido de grafito y una segunda corriente que comprende un gas de atomización.

45 El grafito oxidado se puede producir al combinar grafito, ácido nítrico y ácido sulfúrico para formar una mezcla de grafito, al alimentar una solución de clorato en la mezcla de grafito, al rociar la mezcla de grafito en tanto que se alimenta la solución de clorato en la mezcla de grafito, al detener la alimentación de clorato cuando la cantidad total de clorato adicionado alcanza el intervalo de 2,5 a 6,0 g de clorato por gramo de grafito, en donde la relación total de agua a ácido es menor de 0,43:1, menor de 0,40:1, menor de 0,35:1, menor de 0,30:1 o menor de o igual a 0,26:1. La relación de la cantidad total de agua adicionada a la cantidad total de ácido anhídrico adicionado, en peso, puede ser menor de 0,33:1, menor de 0,30:1 o menor de 0,27:1. La solución de clorato puede tener una relación de clorato a agua, en peso, de entre 1:1 y 2:1. El método puede incluir rociar un gas o mezcla de gases a través de la mezcla de grafito después de detener la alimentación de clorato. La relación de ácido nítrico a ácido sulfúrico, en peso, puede estar en el intervalo de 0,25:1 a 0,35:1 en una base anhidra. La mezcla se puede agitar al rociar un gas de purga a través de la mezcla durante la alimentación de la solución de clorato. La mezcla de reacción se puede mantener a una temperatura mayor de 30°C. Se puede adicionar una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico al grafito, y la aspersión se puede continuar hasta que la concentración de dióxido de cloro en la mezcla de grafito descienda por debajo de 1000 ppm, 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm o 0,1 ppm. El grafito se puede oxidar en un reactor de columna de burbujas en la ausencia de un agitador mecánico. Más de 95%, 98% o 99% del clorato adicionado se puede hacer reaccionar en menos de 10 horas. La concentración de dióxido de cloro en un espacio libre por arriba de la mezcla de grafito se puede reducir a menos de 500 o menos de 100 ppm en menos de 12 horas, menos de 10 horas o menos de 8 horas.

65 La presente invención se refiere a un método para elaborar partículas reducidas de gusano de óxido de grafito, el método que comprende introducir una mezcla de partículas de óxido de grafito y un fluido portador en una cámara a una temperatura mayor de 300°C, y reducir el contenido de oxígeno de las partículas de grafito por más de 50% en peso para producir partículas reducidas de gusano de óxido de grafito, en donde la mezcla comprende una suspensión espesa de partículas de óxido de grafito en agua; en donde la introducción comprende rociar la suspensión espesa de óxido de

grafito y agua en la cámara; y en donde la aspersión comprende alimentar en una boquilla de aspersión una primera corriente que comprende las partículas de óxido de grafito y una segunda corriente que comprende un gas de atomización. La temperatura de la cámara puede ser mayor de 500°C o mayor de 700°C. El método puede incluir inyectar gas de secado a una temperatura mayor de 900°C en la cámara. El oxígeno covalentemente unido se remueve de las partículas de óxido de grafito, y las partículas pueden tener un tiempo de residencia en la cámara de menos de 10 segundos, menos de 5 segundos, menos de 2 segundos o menos de 1 segundo. El método puede expandir las partículas de óxido de grafito para incluir múltiples plaquetas de grafeno que no están en planos paralelos. Las partículas de óxido de grafito pueden tener una densidad que es al menos el doble de la densidad de las partículas reducidas de óxido de grafito. Las partículas reducidas de óxido de grafito resultantes pueden tener una energía de descomposición que es al menos 20%, 30%, 40% o 50% menor que la energía de descomposición de las partículas de óxido de grafito. La cámara se puede calentar por una corriente de gas caliente o por energía radiante y las partículas se pueden secar y reducir en menos de 10 segundos, menos de 5 segundos o menos de 1 segundo. La mezcla puede contener más de 5% de partículas de óxido de grafito en peso. El componente de fluido de la mezcla se puede vaporizar en menos de 1 segundo después de introducir la mezcla en la cámara. Los gusanos reducidos de óxido de grafito resultantes pueden tener un área de superficie BET de más de 600 m²/g.

Breve descripción de los dibujos

Diferentes aspectos de al menos un ejemplo se analizan más adelante con referencia a las figuras anexas, que no se propone que se dibujen a escala. Las figuras se incluyen para proporcionar una ilustración y un entendimiento adicional de los diferentes aspectos y ejemplos. Los dibujos, junto con el resto de la especificación, sirven para explicar principios y operaciones de los aspectos y ejemplos descritos y reivindicados. En las figuras, cada componente idéntico o casi idéntico que se ilustra en diferentes figuras se representa por un número similar. Para propósitos de claridad, no todos los componentes se pueden etiquetar en cada figura.

- La figura 1a es una representación esquemática de una partícula de grafito;
- La figura 1b es una representación esquemática de una partícula reducida de gusano de óxido de grafito;
- La figura 2 es una fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una partícula reducida de gusano de óxido;
- Las figuras 3A-3C ilustran tres realizaciones diferentes de un sistema de oxidación de grafito;
- La figura 4 es un diagrama de modificación de una realización de un sistema de purificación y concentración;
- La figura 5 es un escaneo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de óxido de grafito;
- La figura 6 es un escaneo de calorimetría de velocidad acelerada (ARC) de óxido de grafito;
- La figura 7 es una vista en sección transversal de una realización de un secador por aspersión de alta temperatura;
- La figura 8 es una gráfica que muestra la velocidad de oxidación con el paso del tiempo para cuatro realizaciones de reacción diferentes;
- La figura 9 es una gráfica que muestra la velocidad de oxidación durante la fase de purga de las cuatro realizaciones de reacción diferentes de la figura 8;
- La figura 10 es una gráfica que ilustra la producción de dióxido de cloro durante la fase de oxidación para dos realizaciones diferentes;
- La figura 11 es una gráfica que ilustra los niveles de dióxido de cloro gaseoso durante la fase de purga de las reacciones mostradas en la figura 10;
- La figura 12 es una gráfica que compara la producción de dióxido de cloro en dos reacciones corridas a diferentes temperaturas;
- La figura 13 es una gráfica que muestra niveles de dióxido de cloro en el espacio libre durante la fase de purga de los ejemplos de la figura 12; y
- La figura 14 es un diagrama de flujo que muestra el proceso de una realización de un método para producir partículas rGOW.

Descripción general

El óxido de grafito se puede producir a partir de grafito al combinar partículas de grafito con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico seguido por la adición de un fuerte oxidante tal como ion clorato (reacción de Staudenmaier). El proceso

de oxidación da por resultado la formación de grafito que incluye oxígeno covalentemente unido en la forma de, por ejemplo, hidróxidos, epóxidos y grupos ácido carboxílico. Esto contrasta con los grafitos intercalados en los cuales los átomos o moléculas huésped se retienen de manera no covalente entre capas de grafeno. El óxido de grafito se puede producir en un proceso por lotes en el cual el ion clorato, que se puede proporcionar como una solución de sal acuosa, se adiciona lentamente a la mezcla de grafito y ácidos fuertes. La lenta adición de clorato a la mezcla de grafito da por resultado la oxidación del grafito, así como la producción de dióxido de cloro (ClO_2). La cantidad de dióxido de cloro producido puede proporcionar una indicación de la cantidad de oxidación que se está presentando. Después de que se completa la adición del clorato, se puede dejar que la reacción corra hasta finalización y se remueve el dióxido de cloro del sistema. La reacción entonces se puede extinguir, por ejemplo, al adicionar la mezcla a agua desionizada (DI). El producto de óxido de grafito oxidado entonces se puede secar o, en algunos casos, permanece como una suspensión espesa acuosa de partículas de óxido de grafito.

El óxido de grafito se puede exfoliar en plaquetas individuales de óxido de grafeno al, por ejemplo, tratar con ultrasonido una suspensión líquida. Las partículas de óxido de grafito también se pueden expandir y reducir químicamente para producir partículas de óxido de grafeno que tienen una mayor área de superficie y menor contenido de oxígeno que las partículas de óxido de grafito de las cuales se derivan. Una técnica para expansión y reducción es el tratamiento térmico. Por ejemplo, las partículas secas de óxido de grafito se pueden exponer a temperaturas que exceden 500°C en una atmósfera inerte para producir óxido de grafito expandido que tiene un área de superficie BET de más de $500\text{ m}^2/\text{g}$.

El óxido de grafito (GO) se puede producir por oxidación eficiente del grafito durante una corta cantidad de tiempo en tanto que se usan cantidades más pequeñas de reactivos en comparación con las técnicas conocidas. Las partículas de grafito se combinan primero con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. Un fuerte oxidante tal como ion clorato se alimenta en la mezcla con el paso del tiempo para formar grupos de oxígeno covalentemente unidos en las capas de grafeno que comprenden el grafito. Cuando se compara con las técnicas actualmente disponibles, se puede requerir menos ácido para producir la misma cantidad de óxido de grafito al mismo nivel de oxidación. La relación de agua total a ácido anhidro se puede mantener a una relación que es menor de 0,30:1 en peso. Los métodos de oxidación en la presente se pueden usar para producir partículas de óxido de grafito que se pueden reducir para producir partículas rGOW que tienen áreas de superficie BET de al menos $600\text{ m}^2/\text{g}$. La producción de óxido de grafito puede comprender dos etapas, la primera que es la etapa de reacción (oxidación) y la segunda que es la fase de purga. En la fase de reacción, se proporciona ion clorato al medio de reacción y el grafito se oxida para producir óxido de grafito. En la fase de purga, el dióxido de cloro residual se purga del medio de reacción de tal forma que el óxido de grafito resultante se pueda manipular de manera segura. En algunas realizaciones, el tiempo total para completar tanto la fase de reacción como la fase de purga puede ser menor de 12 horas, menor de 10 horas o menor de 8 horas. Por ejemplo, la fase de reacción se puede completar en menos de 8 horas, menos de 6 horas, menos de 5 horas, menos de 4 horas o menos de 3 horas, y la fase de purga se puede completar en menos de 3 horas o menos de 2 horas. Esto contrasta con otras técnicas que pueden requerir más de 24 horas desde inicio a fin. El nivel de oxígeno en las partículas de óxido de grafito puede ser mayor de 20%, 30% o 40%. Al menos 95% del clorato se hace reaccionar y el dióxido de cloro es menor de 100 ppm.

La mezcla de reacción de grafito, ácido nítrico y ácido sulfúrico se puede agitar usando un flujo de gas en lugar de al usar agitación mecánica. El gas se puede hacer fluir a través del medio de reacción usando, por ejemplo, un rociador y en algunas realizaciones, el recipiente de reacción puede comprender un reactor de columna de burbujas. Además de agitar el medio de reacción, se ha encontrado que el flujo de gas es efectivo para al remover dióxido de cloro durante la fase de adición de clorato, durante la fase de purga o durante ambas fases. La aspersión puede ser particularmente útil cuando se incrementa la escala de reacción, debido a que los recipientes de reacción más grandes tienen menores relaciones de área de superficie de interfase de gas/líquido a volumen de líquido. Cuando una reacción de oxidación de grafito se basa en barrido del espacio libre para remover el dióxido de cloro, cualquier transferencia de dióxido de cloro del medio líquido al espacio libre depende del tamaño de la interfase de gas/líquido. Conforme se incrementa el volumen de un recipiente de reacción, la relación del área de la interfase de gas/líquido al volumen de medio de reacción disminuye, por lo que cuanto más grande es el recipiente de reacción, menos efectiva es la remoción de dióxido de cloro por agitación. El flujo de un gas a través del medio de reacción acelera la remoción de dióxido de cloro independientemente del tamaño de la interfase de gas/líquido. Como el dióxido de cloro es tanto tóxico como reactivo, se puede elegir la velocidad de flujo de gas para remover el dióxido de cloro a una velocidad que mantenga la concentración de dióxido de cloro en el espacio libre por debajo de niveles peligrosos. Después de salir del área de espacio libre, el dióxido de cloro se puede atrapar y desechar de manera segura. En algunos casos, el flujo de gas a través del medio de reacción también se puede acompañar por agitación.

Las partículas de óxido de grafito se pueden purificar y/o concentrar usando filtración tangencial. Una suspensión espesa acuosa de partículas de óxido de grafito se puede hacer pasar a través de una membrana de flujo tangencial durante múltiples ciclos en tanto que se concentran las partículas de grafito e intercambian cualquier ácido restante u otras impurezas en la suspensión espesa con agua. La membrana de flujo tangencial puede tener un tamaño de poro menor de $5\text{ }\mu\text{m}$, menor de $2\text{ }\mu\text{m}$, menor de $1,5\text{ }\mu\text{m}$, menor de $1,0\text{ }\mu\text{m}$, menor de $0,5\text{ }\mu\text{m}$, menor de $0,25\text{ }\mu\text{m}$, mayor de $0,5\text{ }\mu\text{m}$, mayor de $1,0\text{ }\mu\text{m}$ o mayor de $2,0\text{ }\mu\text{m}$. La velocidad de flujo tangencial a través de la membrana puede ser menor de 10 m/s , menor de 5 m/s , menor de 3 m/s , menor de 2 m/s , menor de 1 m/s o mayor de 2 m/s . Usando esta técnica de filtración de flujo tangencial, el contenido de óxido de grafito de la suspensión espesa se puede incrementar de una concentración inicial en peso de aproximadamente 1% a una concentración final en la suspensión espesa de más de 5%, más de 7%, más de 9% o más de 12%. El pH de la suspensión espesa acuosa

concentrada se puede neutralizar al adicionar una base tal como hidróxido de amonio que puede elevar el pH de la suspensión espesa a más de 2, más de 4, más de 5 o más de 6.

De acuerdo con la invención, el óxido de grafito se puede secar y reducir químicamente en un proceso individual. Se inyecta una suspensión espesa acuosa de óxido de grafito en agua en una cámara de reacción a una temperatura de más de 300°C. Las partículas se secan simultáneamente y se reducen químicamente para proporcionar menor energía, mayor área de superficie, partículas reducidas de gusano de óxido de grafito (rGOW).

Descripción detallada

Estructuras reducidas de gusano de óxido de grafito

El proceso de la presente invención produce estructuras o partículas reducidas de gusano de óxido de grafito (rGOW). Una partícula rGOW puede comprender cualquier número de plaquetas de grafeno oxidadas reducidas, y al menos algunas de las plaquetas están en un plano que no es paralelo al de una plaqueta adyacente. Ver una representación esquemática en la figura 1b. Aunque las plaquetas rGOW se refieren como planas, habitualmente no son tan planas como, por ejemplo, las láminas de grafeno, sino que incluyen arrugas y deformidades que resultan de los procesos de oxidación/reducción por los cuales se han tratado las partículas. Como resultado, las plaquetas rGOW son más gruesas que las láminas de grafeno, aunque aún retienen una forma en general plana que tiene un diámetro que es varias veces mayor que el espesor de la plaqueta. Como se puede ver en la micrografía SE de la figura 2, estas plaquetas incluyen múltiples subsecciones que están a ángulos distintos entre sí. Esta irregularidad contribuye a la alta superficie y baja densidad aparente de las partículas.

Una plaqueta adyacente se define como una plaqueta que se une directamente a la plaqueta dada en cualquier lado principal de la plaqueta dada. Una plaqueta no es adyacente si se une a la plaqueta dada mediante sólo una tercera plaqueta. Una plaqueta puede estar a un ángulo con respecto a una primera plaqueta adyacente en un lado y retener una estructura paralela con una segunda plaqueta adyacente en el lado opuesto. Muchas de las plaquetas en una estructura de rGOW pueden permanecer en una configuración de grafito en la cual son paralelas entre sí y permanecen unidas conjuntamente por fuerzas de van der Waals. Por ejemplo, ver las pilas s_1 y s_2 en la figura 1b. Las partículas rGOW habitualmente no tienen estructuras gráficas extensas, y las diferentes realizaciones de las estructuras de rGOW se pueden limitar a estructuras compuestas de plaquetas paralelas que contienen menos de 15, menos de 12 o menos de 11 plaquetas paralelas adyacentes. Las partículas reducidas de gusano de óxido de grafito exhiben una estructura donde cualquier dimensión de la partícula, tal como longitud o diámetro, es mayor que el espesor de la suma de todas las plaquetas de grafeno que comprenden la partícula. Por ejemplo, si el espesor de una plaqueta de grafeno individual es aproximadamente 1 nm, entonces una partícula rGOW que comprende 1.000 plaquetas sería mayor de 1 μm (micrón) tanto en longitud como diámetro. Estas partículas tridimensionales también tienen una dimensión de al menos 50 nm a lo largo de cada uno de los ejes x, y, y z como se mide a través de al menos un origen en la partícula. Una partícula rGOW no es una estructura plana y tiene una morfología que la distingue tanto del grafito (pilas de plaquetas de grafeno) como de las láminas de grafeno individuales. Sin embargo, es notable que las partículas rGOW se pueden exfoliar en plaquetas individuales o pilas de plaquetas, y que estas plaquetas pueden tener al menos una dimensión que es menos de 5, menos de 10, menos de 50 o menos de 100 nm. Después de que se ha exfoliado una partícula rGOW, las plaquetas individuales resultantes o pilas de plaquetas paralelas ya no son partículas rGOW.

Las partículas rGOW descritas en la presente pueden comprender múltiples plaquetas de grafeno y en diferentes realizaciones pueden incluir más de 10, más de 100 o más de 1000 plaquetas de grafeno. En diferentes realizaciones, las partículas pueden ser lineales o serpentinas, pueden tomar formas aproximadamente esféricas y en algunos casos pueden ser cilíndricas. La estructura de una partícula rGOW se puede describir como tipo acordeón debido a la forma en que la partícula se expande longitudinalmente debido a los bordes alternos en los cuales las plaquetas permanecen unidas. Por ejemplo, como se muestra en la figura 1b, al menos algunos de los planos de grafeno adyacentes no son paralelos y están a ángulos entre sí (por ejemplo, ángulo α en la figura 1b), por ejemplo, a aproximadamente 25°. Diferentes realizaciones pueden incluir uno o más pares de plaquetas de grafeno adyacentes que se unen a ángulos de, por ejemplo, 10°, 25°, 35°, 45°, 60° o 90°. Diferentes pares contiguos de plaquetas de grafeno pueden permanecer unidos en diferentes bordes o puntos, de modo que las plaquetas de grafeno no están necesariamente inclinadas en la misma dirección. Si las plaquetas de grafeno adyacentes permanecen unidas aleatoriamente entre sí en los bordes de las plaquetas después de la expansión, la partícula se extenderá en una dirección sustancialmente longitudinal. Estas estructuras alargadas, expandidas, tipo gusano pueden tener una relación de aspecto que puede ser mayor de 1:1, mayor de 2:1, mayor de 3:1, mayor de 5:1 o mayor de 10:1. El eje más largo, o longitud, de una partícula rGOW es la línea más larga que pasa a través de un núcleo longitudinal central de la partícula de un extremo al otro. Ver la figura 2. Esta línea puede ser curva o lineal, o tener porciones que están curvas o lineales, dependiendo de la partícula específica. La línea corre sustancialmente normal al plano c promedio de las plaquetas en cualquier porción particular a lo largo de la línea. El eje más corto, o ancho, de la partícula se considera que es el diámetro del círculo más pequeño que puede ajustarse alrededor de la partícula en su punto medio. Ver la figura 2. En diferentes realizaciones, la longitud de una partícula rGOW puede ser mayor de 1,0 μm , mayor de 2,0 μm , mayor de 5,0 μm , mayor de 10 μm o mayor de 100 μm . En la misma y otras realizaciones, el ancho (diámetro del círculo mostrado en la figura 2) puede ser, por ejemplo, menor de 100 μm , menor de 50 μm , menor de 20 μm , menor de 10 μm , menor de 5 μm o menor de 2 μm . Los intervalos de diámetro específicos incluyen: más de 50 nm, más de 100 nm, más de 1 μm , más de 10 μm , más de 100 μm , 100 nm a 100 μm ,

500 nm a 100 μm , 500 nm a 50 μm , 2,0 μm a 30 μm , 2,0 μm a 20 μm , 2,0 μm a 15 μm , 2,0 μm a 10 μm , 1,0 μm a 5 μm , 100 nm a 5 μm , 100 nm a 2 μm , 100 nm a 1 μm , menos de 200 μm , menos de 100 μm o menos de 10 μm . El ancho de una partícula rGOW a lo largo de su longitud no necesita ser constante y puede variar por un factor mayor de 2X, mayor de 3X o mayor de 4X.

Una partícula rGOW puede contener carbono, oxígeno e hidrógeno y puede estar esencialmente vacía de otros elementos. Una partícula está esencialmente vacía de un elemento si el elemento está ausente o está presente solo como una impureza. En realizaciones específicas, una partícula rGOW puede comprender más de 80%, más de 90%, más de 95% o más de 99% de carbono en peso. Algunas partículas pueden incluir oxígeno, y particularmente oxígeno covalentemente unido, a concentraciones en peso de más de 0,1%, más de 0,5%, más de 1,0%, más de 5,0%, más de 10,0%, más de 14,0%, menos de 25%, menos de 15%, menos de 10%, menos de 5,0%, menos de 3%, menos de 2% o menos de 1,0%. El contenido de hidrógeno puede ser mayor de 0,1% o mayor de 1% en peso. En las mismas y otras realizaciones, el contenido de hidrógeno puede ser menor de 1%, menor de 0,1% o menor de 0,01% en peso. En algunas realizaciones, los heteroátomos tal como nitrógeno o azufre pueden estar presentes a más de 0,01% o más de 0,1% en peso.

Las partículas reducidas de gusano de óxido de grafito pueden exhibir una densidad baja. Por ejemplo, en diferentes realizaciones, las partículas pueden tener una densidad aparente de menos de 100 g/L, menos de 50 g/L, menos de 30 g/L, menos de 20 g/L, menos de 10 g/L, menos de 5 g/L, más de 5 g/L, más de 10 g/L o más de 15 g/L cuando se miden usando ASTM D7481 - 09. Estas partículas también pueden exhibir un área de superficie alta y en algunas realizaciones, pueden tener áreas de superficie BET (Brunauer, Emmett y Teller, ASTM D6556-04) de más de 200 m^2/g , más de 300 m^2/g , más de 400 m^2/g , más de 500 m^2/g , más de 600 m^2/g , más de 700 m^2/g , más de 900 m^2/g o más de 1000 m^2/g . Las partículas rGOW también pueden exhibir una estructura alta, y cuando se miden usando el número de absorción de aceite (OAN) pueden exhibir estructuras de más de 500 mL/100 g, más de 1000 mL/100 g, más de 1500 mL por 100 g o más de 2000 mL por 100 g.

Un indicador del contenido de oxígeno en una partícula reducida de óxido de grafito es el contenido de material volátil de la partícula. En diferentes realizaciones, las partículas rGOW pueden tener un contenido volátil por análisis termogravimétrico (TGA), de 125°C a 1000°C bajo gas inerte, de más de 1%, más de 1,5%, más de 2,0%, más de 2,5%, más de 5%, más de 10%, más de 15% o más de 20%. En las mismas y otras realizaciones, el contenido volátil por la misma técnica puede ser menor de 30%, menor de 25%, menor de 20%, menor de 15%, menor de 10%, menor de 5%, menor de 3% o menor de 2%.

El contenido de oxígeno de las partículas rGOW, en comparación con el óxido de grafito de origen, se puede reducir por más de 25%, más de 50% o más de 75%. De manera similar, el contenido energético de las partículas en la descomposición térmica (como se mide por DSC) se puede reducir, por ejemplo, por más de 25%, más de 50% o más de 75%. La energía de descomposición de las partículas rGOW puede ser, por ejemplo, menos de 150 J/g, menos de 100 J/g, menos de 50 J/g o menos de 20 J/g.

La estructura grafitica de una partícula rGOW se puede investigar por espectroscopía Raman. El grafito puro tiene un espectro Raman con una banda G fuerte (1580 cm^{-1}) y una banda D inexistente (1350 cm^{-1}). El óxido de grafito exhibe una banda D fuerte, así como una banda G. El óxido de grafito reducido y partículas rGOW tienen una banda D fuerte que en muchos casos es más fuerte que la banda G (FWHM). En algunas realizaciones, la relación de la banda D a banda G puede ser mayor de 1,0, mayor de 1,1 o mayor de 1,2.

Las partículas rGOW frecuentemente se pueden diferenciar del grafito y materiales similares debido a diferencias en la cristalinidad. La cristalinidad de las partículas rGOW se puede determinar por espectroscopía Raman y en diferentes realizaciones las partículas rGOW pueden exhibir valores de cristalinidad de menos de 40%, menos de 30% o menos de 20%. La difracción de rayos X también puede ser útil al diferenciar entre grafito y materiales tal como óxido de grafito y partículas rGOW que exhiben un espaciado entre capas diferente del grafito. El grafito tiene un pico XRD fuerte entre 25° y 30°, sin embargo, las partículas rGOW habitualmente no tienen un pico discernible en este intervalo. Por ejemplo, entre 25° y 30°, las partículas rGOW pueden tener un pico indetectable o un pico que es menor de 10% o menor de 5% del de las partículas de grafito.

Producción de óxido de grafito

El óxido de grafito se puede producir a partir de grafito. Por ejemplo, las partículas de grafito se pueden combinar con una mezcla de ácidos minerales tal como ácido nítrico y ácido sulfúrico. Esta mezcla entonces se hace reaccionar con un fuerte oxidante tal como ion clorato, que se puede proporcionar mediante una solución acuosa de sal de clorato. El clorato se puede adicionar al recipiente de reacción a una velocidad constante. Después de que se ha adicionado una cantidad predeterminada de clorato, se deja purgar el sistema durante un período prolongado para completar la reacción de oxidación y permitir que el dióxido de cloro resultante se ventile de la mezcla de reacción. La suspensión espesa de óxido de grafito resultante entonces se puede neutralizar y/o concentrar, por ejemplo, al usar los métodos descritos en la presente.

Las partículas de grafito de material inicial pueden estar en cualquier forma tal como polvo, gránulos u hojuelas. El grafito adecuado se puede obtener de cualquier fuente disponible, y en algunos casos se ha encontrado que el grafito natural de

Superior Graphite proporciona resultados aceptables. Otros proveedores de grafito incluyen Alfa Aesar y Asbury Carbons. En algunas realizaciones, las partículas de grafito pueden tener un D_{90} de menos de 100 μm .

La solución ácida que se va a combinar con el grafito puede ser una mezcla de ácidos minerales tal como ácido nítrico y sulfúrico. El grafito, ácido nítrico y ácido sulfúrico se pueden combinar en cualquier orden, pero en muchas realizaciones el grafito se adiciona después de que el ácido nítrico se ha mezclado con el ácido sulfúrico. Aunque se pueden usar otras concentraciones, a menos que se señale de otro modo, las realizaciones descritas en la presente usan ácido nítrico al 68-70% y ácido sulfúrico al 96-98%. En diferentes realizaciones, la relación en peso de ácido nítrico (en una base anhidra, sin incluir el peso atribuible al contenido de agua) con respecto a ácido sulfúrico puede ser, por ejemplo, entre 0,2 y 0,4, entre 0,25 y 0,35 o entre 0,26 y 0,32.

Se ha encontrado que el agua puede inhibir el proceso de oxidación de grafito y que la reducción del contenido de agua con respecto al contenido de ácido puede mejorar la cinética de reacción. Esto permite que una mayor cantidad de grafito se oxide con una cantidad fija de ácido, o permite que la misma cantidad de grafito se oxide con menos ácido. En diferentes realizaciones, la relación del peso de ácido total a grafito puede ser menor de 15:1, menor de 20:1, menor de 30:1 o menor de 40:1. Los intervalos específicos incluyen entre 10:1 y 20:1, entre 10:1 y 30:1, y entre 15:1 y 25:1. En la misma y otras realizaciones, la relación en peso de agua total a grafito puede ser menor de 10,0:1, menor de 9,0:1, menor de 8,0:1, menor de 7,0:1 o menor de 6,0:1. Una forma para obtener una relación más baja de ácido a grafito es reducir la relación total de agua a ácido. Como se usa en la presente, "agua total" es la suma de todas las fuentes de agua que ingresan al recipiente de reacción, incluida el agua de la solución de clorato acuosa y agua del ácido nítrico. La relación de agua a ácido es el agua total en comparación con la cantidad total de ácido adicionado, en una base anhidra. Se calcula en el momento en que se ha adicionado toda la solución de clorato acuosa y el proceso está en transición de la fase de oxidación a la fase de purga. En diferentes realizaciones, la relación total de agua a ácido es menor de 0,43:1, menor de 0,40:1, menor de 0,35:1, menor de 0,30:1 o menor de o igual a 0,26:1.

Después de que el ácido nítrico, ácido sulfúrico y grafito se han colocado en el recipiente de reacción, se inicia la adición de clorato. El ion clorato (ClO_3^-) se puede suministrar como una solución acuosa de una sal de clorato o como un polvo seco. Las sales de clorato se pueden seleccionar de aquellas que incluyen un catión de amonio o metal alcalino, tal como clorato de sodio o potasio. La concentración de sal de clorato (incluido el catión) en solución acuosa puede ser, en peso, mayor de o igual a 40%, mayor de o igual a 50%, mayor de 55% o mayor de 60%. La relación en peso de clorato a agua en diferentes realizaciones de la solución de clorato puede estar en el intervalo de 0,8:1 a 2:1, 1:1 a 2:1 o 1:1 a 1,5:1. La cantidad total de clorato usada es proporcional a la cantidad de grafito que se oxida y la relación en peso de clorato a grafito puede ser, por ejemplo, entre 2:1 y 10:1, entre 2:1 y 8:1 o entre 3:1 y 6:1. La relación en peso de clorato a agua en la alimentación de clorato acuoso puede ser mayor de 1:1 y la relación de clorato a grafito es mayor de 3:1. Se puede proporcionar clorato a la mezcla de reacción a una velocidad constante o variada durante el transcurso de la reacción. Se puede proporcionar a una velocidad constante de entre 1 y 3 o entre 1,5 y 2,5 gramos de clorato por hora por gramo de grafito.

Un flujo de gas, tal como de un rociador, se puede usar para agitar la mezcla de reacción y/o ayudar en la remoción de dióxido de cloro (ClO_2) del sistema. Los gases y mezclas de gases apropiados incluyen nitrógeno y aire. El dióxido de cloro es tanto tóxico como reactivo. Para ayudar a retener la concentración de dióxido de cloro en niveles seguros en la mezcla de reacción y en el espacio libre anterior, un flujo constante de gas, tal como nitrógeno o aire, puede servir como diluyente para mantener el dióxido de cloro por debajo de niveles inseguros. El flujo de gas de rociador puede servir para transportar el gas de dióxido de cloro a una trampa para destrucción o eliminación segura del dióxido de cloro. En algunas realizaciones, un flujo de gas a través del medio de reacción también puede acelerar la remoción de dióxido de cloro del medio, remover un producto de reacción y acelerar además el proceso de oxidación. En algunos casos, se puede usar un flujo de gas tal como en un reactor de columna de burbujas en la ausencia de cualquier otra agitación, tal como revolvimiento o agitación.

Un flujo de gas, tal como de un rociador, se puede usar para agitar la mezcla de reacción y/o ayudar en la remoción de dióxido de cloro del sistema. Los gases y mezclas de gases apropiados incluyen nitrógeno y aire. El dióxido de cloro es tanto tóxico como reactivo. Si el nivel de dióxido de cloro en el medio de reacción alcanza la saturación, las burbujas de dióxido de cloro puro pueden desarrollarse con el potencial para descomponerse explosivamente. Para ayudar a retener la concentración de dióxido de cloro en niveles seguros en la mezcla de reacción y en el espacio libre anterior, un flujo constante de gas, tal como nitrógeno o aire, puede servir como diluyente para mantener el dióxido de cloro por debajo de niveles inseguros. Después de salir del área de espacio libre, el dióxido de cloro se puede atrapar y desechar de manera segura. En algunos casos, el flujo de gas también se puede acompañar por agitación.

En los casos en que el medio de reacción se agita, por agitación, por ejemplo, se puede remover el dióxido de cloro por barrido del espacio libre del recipiente de reacción. El límite explosivo inferior (LEL) del dióxido de cloro es 10% en volumen, de tal forma que el límite objetivo para los niveles de dióxido de cloro en el espacio libre está habitualmente por debajo de este nivel. Los niveles se pueden mantener por debajo de 10% al suministrar gas de barrido a aproximadamente 10 veces la velocidad de producción de dióxido de cloro. Si la velocidad de reacción es más rápida, entonces el volumen de gas se debe incrementar proporcionalmente. La transferencia de dióxido de cloro del medio líquido al espacio libre depende del tamaño de la interfase de gas/líquido. Conforme se incrementa el volumen de un recipiente de reacción, la relación del área de la interfase de gas/líquido al volumen de medio de reacción disminuye de acuerdo con L^2/L^3 , donde

L es la escala de longitud característica del recipiente de reacción. Como resultado, conforme se incrementa el tamaño del recipiente de reacción, es necesario incrementar el tiempo de reacción y tiempo de purga para proporcionar la transferencia de dióxido de cloro al espacio libre. Esto conduce a tiempos de producción prolongados que no son sostenibles en una operación a escala de producción.

Se ha encontrado que el flujo de gas a través del medio de reacción puede ser efectivo para al remover dióxido de cloro durante la fase de reacción de adición de clorato, después de la finalización de la adición de clorato durante la fase de purga o durante ambas fases. El flujo de gas, tal como aspersión, es particularmente efectiva para sistemas de escala de producción más grandes debido a que no depende del tamaño del área de superficie y de la interfase de espacio libre. Un ejemplo de un sistema de oxidación 210 se muestra esquemáticamente en la figura 3A. El sistema 210 usa un rodete mecánico 212 para agitar el medio de reacción 220. El gas de dióxido de cloro que ingresa al espacio libre desde el medio de reacción 220 se representa por la flecha 214. El gas de barrido, tal como nitrógeno, se proporciona a través de la entrada de gas 216. El gas de barrido que incluye dióxido de cloro se remueve mediante la salida de gas 218 que conduce a una trampa o ventilación para eliminación o recuperación.

La figura 3B representa esquemáticamente un ejemplo de un sistema de reacción híbrido 230. El sistema 230 incluye un rodete mecánico 212 como en la realización de la figura 3A. Sin embargo, el sistema 230 también incluye el rociador 232 que se coloca en el fondo del recipiente de reacción y se alimenta por la fuente de gas de aspersión 234. En la realización ilustrada, el rociador es un anillo con 12 a 16 orificios perforados en la parte superior para canalizar burbujas de gas debajo del rodete 212. El rodete giratorio se descompone y dispersa las burbujas de gas para crear una gran interfase de gas/líquido. Esta gran superficie de interfase de gas/líquido proporciona una transferencia eficiente de dióxido de cloro del líquido a la fase gaseosa. El gas de aspersión entonces transporta dióxido de cloro del medio de reacción 220 al espacio libre. El gas de aspersión también puede diluir el dióxido de cloro que está presente en el espacio libre. La salida de gas 218 proporciona una ruta para que la mezcla de gas de aspersión, agua y dióxido de cloro salga del recipiente de reacción. Un tipo de sistema que usa el flujo de gas a través del medio de reacción para agitación y transferencia de masa, sin depender de la agitación mecánica, es un reactor de columna de burbujas. Un reactor de columna de burbujas puede incluir un rociador pero no usa un agitador mecánico.

La figura 3C ilustra esquemáticamente un sistema de columna de burbujas 250 que se basa exclusivamente en gas de aspersión para agitación y remoción de dióxido de cloro. Se señala que la columna de burbujas del sistema 250 tiene una relación de altura a diámetro grande y una relación de área de interfase de superficie a volumen baja. En diferentes realizaciones, los reactores de columna de burbujas pueden tener relaciones de altura a diámetro de más de 5:1, más de 10:1 o más de 20:1. Se pueden elaborar de cualquier material que sea resistente a pH bajo, incluido vidrio o acero revestido de PTFE. Como se puede ver a partir de la figura 3C, el tiempo de residencia de una burbuja de gas se extiende debido a la altura de la columna de medio de reacción. Una realización específica incluye recipientes de reacción de forma cilíndrica que tienen un diámetro de 6 pulgadas (15.24 cm) y una altura de 40 pulgadas (101.6 cm). En esta realización, este recipiente de reacción se puede cargar hasta el nivel de 25 pulgadas (63.5 cm) con grafito y ácido, dejando aproximadamente 15 pulgadas (38.1 cm) para el espacio libre y la adición de solución de clorato de sodio. El espacio libre del reactor de columna de burbujas proporciona un volumen adicional para expansión de la fase líquida que se presenta como resultado de la contribución del volumen de burbujas al medio de reacción líquido. La ausencia de un aparato de agitación puede liberar espacio en el recipiente y permite la unión de accesorios tal como entradas de presión, ventilaciones de salida de gas, sondas y sistemas de alivio de presión que pueden ser difíciles de incluir con diseños de reactor que incluyen agitadores u otros dispositivos de agitación.

Los rociadores usados para proporcionar gas de aspersión a columnas de burbujas o recipientes de reacción alternativos pueden ser de cualquier diseño que pueda proporcionar un suministro adecuado de pequeñas burbujas capaces de proporcionar la cantidad deseada de interfase de líquido/gas. El rociador está en comunicación fluida con un suministro de gas, tal como nitrógeno o aire. Los rociadores se pueden elaborar de materiales que son resistentes a las condiciones de pH bajo del medio de reacción de oxidación de grafito. Por ejemplo, los rociadores se pueden elaborar de aleaciones de níquel, polímeros tal como PTFE o vidrio. Se pueden seleccionar formas de rociador para incrementar al máximo la distribución de burbujas a través del área en sección transversal del recipiente. En diferentes realizaciones, los rociadores pueden tomar la forma de un anillo, un disco, una placa, una esfera, un cilindro o un diseño con radios donde una pluralidad de brazos perforados se extiende desde un eje central. Los rociadores pueden incluir una pluralidad de orificios ya sea en la superficie superior, la superficie inferior o ambas. De manera alternativa, el rociador se puede elaborar de un material poroso, tal como vidrio sinterizado, que no incluye agujeros o perforaciones fácilmente definidos. En algunos casos, se pueden usar múltiples rociadores y cada rociador se puede controlar independientemente para permitir el ajuste del patrón de burbujas.

El proceso de oxidación de grafito se puede iniciar al combinar del ácido nítrico y ácido sulfúrico en el recipiente de reacción. Entonces se adiciona el grafito a la mezcla y se inicia la agitación al rociar la mezcla con nitrógeno. Se alimenta solución de clorato de sodio a la mezcla de reacción a una velocidad constante de aproximadamente 2 g/h de clorato por gramo de grafito. Después de que se ha adicionado la cantidad objetivo de clorato, por ejemplo, 5 g por gramo de grafito, se detiene el proceso de adición y se inicia la fase de purga. La aspersión continúa y se monitorea la concentración de dióxido de cloro en la mezcla de reacción. Cuando el nivel de dióxido de cloro cae por debajo de un umbral, por ejemplo 1000, 100, 10, 1 o 0,1 ppm en peso, la reacción se considera completa y el producto de óxido de grafito se puede transferir a la etapa de concentración y purificación descrita más adelante.

Se pueden usar diferentes técnicas para transferir dióxido de cloro del medio de reacción al espacio libre. Por ejemplo, una fuente de vacío tal como una bomba de vacío se puede usar para reducir la presión de vapor en el espacio libre. La baja presión en el recipiente de reacción provoca que se formen burbujas de dióxido de cloro en el medio de reacción. Las burbujas de dióxido de cloro suben a través del líquido hacia el espacio libre. Se puede colocar una trampa u otro dispositivo de remoción de dióxido de cloro entre el recipiente de reacción y la fuente de vacío. En algunos casos, la formación de burbujas de gas en el medio de reacción también puede agitar el medio y mantener las partículas de óxido de grafito suspendidas en el fluido.

10 Concentración y purificación

El óxido de grafito producido como se proporcionó anteriormente se puede purificar y concentrar usando técnicas que incluyen filtración y centrifugación. Se ha encontrado que la filtración de extremo muerto, tal como con un embudo de Buchner, es inefectiva en la purificación y concentración de óxido de grafito debido a que la torta de filtro resultante se vuelve demasiado impermeable para obtener velocidades de lavado razonables. Como una alternativa a la filtración de extremo muerto, se intentaron diferentes técnicas de filtración de flujo tangencial. La filtración de flujo tangencial implica pasar una suspensión espesa o suspensión a través de una membrana tubular y recolectar el producto permeado a través de los poros que pasan a través de las paredes de la membrana tubular. Las membranas de flujo tangencial pueden incluir membranas tubulares cerámicas, así como membranas de polímeros de fibra hueca tal como aquellas elaboradas de polisulfona o difluoruro de polivinilideno (PVDF). Las membranas cerámicas habitualmente tienen canales de flujo entre 3 y 6 mm de diámetro, en tanto que las membranas de polímero de fibra hueca tienen canales de flujo de aproximadamente 0,7 a 1,4 mm de diámetro. Las velocidades de flujo tangenciales para las membranas cerámicas son de manera usual aproximadamente 5 a 10 m/s, pero son habitualmente más bajas para las membranas poliméricas y pueden ser, por ejemplo, aproximadamente 1 o 2 m/s. Como la suspensión espesa de óxido de grafito tiene un pH corrosivo, se pueden preferir membranas cerámicas sobre membranas poliméricas, aunque las membranas poliméricas pueden ser apropiadas para algunas realizaciones. En diferentes realizaciones que usan membranas cerámicas, las velocidades de flujo lineal pueden ser menores de 7 m/s, menores de 5 m/s, menores de 4 m/s, menores de 3 m/s o menores o iguales a 2 m/s. En estas y otras realizaciones, las velocidades de flujo lineal pueden ser mayores de 1 m/s, mayores de 2 m/s, mayores de 4 m/s o mayores de 6 m/s. En algunos casos, se realizó corte no deseado debido al uso de una válvula de contrapresión en el bucle de recirculación que impulsa el gradiente de presión a través de la membrana. Esto dejó una gran caída de presión que dio por resultado la formación de corte en la válvula de contrapresión. Este problema de inducción de corte se resolvió al eliminar la válvula de contrapresión y al encerrar y presurizar todo el sistema de recirculación de producto retenido, incluido el espacio libre sobre el depósito de producto retenido. De esta manera, se puede mantener un gradiente de presión a través de la membrana de filtración sin el uso de la válvula de contrapresión en el bucle de recirculación. El sistema cerrado se puede limitar a diferenciales de presión de, por ejemplo, no más de 15 lb/pulg² (103.421 kPa), 10 lb/pulg² (68.9476 kPa) o 5 lb/pulg² (34.4738 kPa). En algunas realizaciones, las condiciones de corte se pueden reducir adicionalmente al limitar la ruta de flujo de fluido a curvas y codos de menos de 90°, por ejemplo, 45° o menos.

Un ejemplo de un sistema de flujo tangencial 300 se ilustra esquemáticamente en la figura 4. La membrana de flujo tangencial 310 puede ser una membrana de flujo tangencial capaz de filtrar suspensiones acuosas ácidas. En un conjunto de realizaciones, se pueden usar membranas cerámicas de Pall Corporation. Por ejemplo, las membranas útiles pueden tener un tamaño de exclusión de poro de 0,1, 0,2, 0,65, 0,8 y 1,4 μm y pueden tener un área de membrana de más de 0,1 m², más de 0,2 m² o más de 0,5 m². Antes de entrar en contacto con la membrana de filtro, 7,5 litros de suspensión espesa de óxido de grafito, producida como se describe en la presente, se extinguen con de 15 a 60 litros de agua DI. La suspensión espesa extinguida entonces se bombea desde el tanque de extinción al depósito de producto retenido 320 usando la bomba de transferencia 340. El depósito de producto retenido 320 se puede presurizar, por ejemplo, a más de 2, más de 5 o más de 8 lb/pulg² (55.1581 kPa). Esto permite la eliminación de una válvula de contrapresión que convencionalmente se colocaría entre la salida de la membrana 310 y el depósito de producto retenido 320. La suspensión espesa extinguida se hace fluir hacia el bucle de recirculación 330 que incluye la membrana de flujo tangencial 310. La suspensión espesa de óxido de grafito se diafiltra a una presión transmembrana de 9 lb/pulg² (62.0528 kPa) hasta que el volumen se reduce a aproximadamente 5 litros. Este volumen entonces se lava con 20 a 30 litros de agua DI al continuar la diafiltración y adicionar agua mediante el conducto de agua DI 350 al depósito de producto retenido 320 a la misma velocidad a la cual el producto permeado se pierde a través del drenaje de producto permeado 360. La presión se mantiene en el tanque de producto retenido 320 al presurizar el espacio libre en el tanque con la fuente de gas presurizado 370. El proceso de diafiltración continúa hasta que las impurezas tal como sulfato, nitrato y clorato se reducen a niveles aceptables, por ejemplo, <1000 ppm de sulfato o <300 ppm de nitrato. Estos niveles se pueden confirmar usando, por ejemplo, cromatografía iónica, o se pueden monitorear en línea usando detectores de conductividad. Si las impurezas no se reducen a niveles aceptables, se puede adicionar agua adicional al depósito de producto retenido 320 y se puede continuar la diafiltración hasta que se alcancen los niveles deseados. Una vez que se obtienen estos niveles, el proceso de filtración continúa sin reposición de agua hasta que las partículas de óxido de grafito se concentran entre 7,5 y 15% en peso en agua. Esta suspensión espesa concentrada entonces se drena y está lista para reducción y secado por aspersión de alta temperatura como se describe más adelante. Las partículas rGOW resultantes exhibieron buena morfología con un área de superficie BET de más de 600 m²/g. Las partículas se analizaron para el contenido de metal por ICP y se encontró que contienen, en promedio, < 30 ppm de Fe, < 20 ppm de K, < 1000 ppm de Na, menos de 20 ppm de Si, menos de 20 ppm de Ti y menos de 5 ppm (por debajo del límite de detección) de cada uno de Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Te, Tl, V, W, Zn y Zr.

Secado por aspersión de alta temperatura y reducción química

El óxido de grafito se puede reducir al remover algunos o todos los grupos de oxígeno unidos del óxido de grafito. Este proceso también puede dar por resultado alta presión de plaquetas de intergrafeno que expande el óxido de grafito para producir partículas rGOW. Esto es diferente de algunos procesos de reducción conocidos por los cuales las láminas de óxido de grafito individuales se exfolian de una partícula de óxido de grafito y posteriormente se reducen en un paso separado. Por ejemplo, en un proceso conocido, el óxido de grafito se puede exfoliar en solución diluida y entonces se reduce químicamente o reduce térmicamente usando, por ejemplo, un proceso de reducción por aspersión.

Se conoce que produce óxido de grafito reducido a partir de partículas de óxido de grafito al calentar por choque partículas de óxido de grafito secas en un horno a 500-1000°C. Este es un proceso de dos pasos en el cual las partículas de óxido de grafito se secan primero y entonces se reducen térmicamente por separado. Como se explica más adelante, este proceso de dos pasos incluye procedimientos que pueden dar por resultado riesgos de seguridad significativos. El proceso de un paso descrito en la presente reduce o elimina los peligros de seguridad y también reduce el número total de procedimientos requeridos a fin de reducir una partícula de óxido de grafito.

El proceso convencional de dos pasos comienza con secado de las partículas de óxido de grafito al remover el agua de una suspensión espesa de óxido de grafito y agua. Las partículas de óxido de grafito se pueden secar usando un secador por aspersión convencional a una temperatura por arriba de 100°C. Estas partículas de óxido de grafito secas entonces se pueden reducir, ya sea térmica o químicamente. Por ejemplo, el contenido de oxígeno de la muestra se puede reducir al calentarlo a una temperatura de entre 500 y 1000°C. Sin embargo, como se muestra en el escaneo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la figura 5, un evento de descomposición exotérmica significativo comienza a presentarse a aproximadamente 144°C. El mismo evento se muestra mediante un escaneo de calorimetría de velocidad acelerada (ARC) en la figura 6 que indica que el instrumento se forzó a auto-detenerse debido a que excedió el valor de disparo pre-programado de 1000°K/min. Esta descomposición exotérmica es rápida y significativa, liberando energía de descomposición de aproximadamente 1700 J/g. Incluso para cantidades muy pequeñas, esta liberación repentina de esta cantidad de energía puede ser explosiva. Este evento exotérmico es una reacción de desproporción, no una reacción de oxidación y por lo tanto no se puede impedir al usar una atmósfera inerte. Es notable que esta reacción exotérmica se puede presentar ya sea durante el proceso de secado, el proceso de reducción térmica o ambos.

En otro tipo de proceso de reducción, las partículas de óxido de grafito en suspensión espesa se exfolian primero para formar una suspensión de plaquetas individuales de óxido de grafito. Esto se puede realizar en solución usando, por ejemplo, técnicas de ultrasonido o químicas. La suspensión espesa de óxido de grafito resultante se puede secar por aspersión posteriormente, pero el proceso de secado por aspersión se puede limitar a concentraciones de aproximadamente 1% en peso debido a la viscosidad inaceptable y la capacidad de flujo a concentraciones más altas.

Como se describe en la presente, se ha desarrollado un proceso de reducción y secado por aspersión de alta temperatura que permite secar simultáneamente y reducir térmicamente las partículas de óxido de grafito en partículas rGOW. En contraste con las láminas reducidas individuales de óxido de grafito, las partículas rGOW incluyen una pluralidad de láminas reducidas de óxido de grafito que se unen conjuntamente, pero en las cuales al menos algunas de las láminas reducidas de óxido de grafito se colocan en planos no paralelos. Al rociar una suspensión espesa de óxido de grafito de alta concentración en un ambiente de alta temperatura de más de 300°C, las partículas se pueden secar y reducir en un período de tiempo menor de, por ejemplo, un segundo. En ciertas realizaciones, el tiempo de residencia en la zona de alta temperatura puede ser de 0,5 a 5 segundos. Las partículas se exponen instantáneamente a una temperatura que excede el umbral de temperatura de descomposición acelerada. Cualquier energía adicional liberada en el sistema por la reacción de descomposición se puede retener en el sistema y proporciona energía adicional para mantener la temperatura y para vaporizar la fracción de agua de las partículas de óxido de grafito. Una alimentación controlada, continua de la suspensión espesa en el ambiente de alta temperatura permite controlar y explotar la exotérmica, en contraste con el calentamiento por lotes de óxido de grafito seco con sus riesgos de seguridad asociados. Más adelante se describe un aparato para reducción, descomposición y secado a alta temperatura, junto con una realización de método para usar el aparato para preparar partículas rGOW.

Un ejemplo de un sistema de reducción térmica y secado por aspersión de alta temperatura 400 se muestra en sección transversal en la figura 7. La cámara de alta temperatura 410 está en comunicación de fluidos con la boquilla de aspersión 420 y el calentador de gas eléctrico 440. La cámara de alta temperatura 410 se puede calentar eléctricamente, tal como por bobinas de resistencia que se mantienen en su lugar alrededor de la cámara por pinzas 450. Las partículas de óxido de grafito reducidas, secas se pueden recolectar en la salida 460. Las partículas reducidas se pueden enfriar usando gas de enfriamiento recibido mediante la entrada de gas de enfriamiento 470.

La cámara de alta temperatura 410 puede tener forma cilíndrica y se hace de un tamaño con base en la velocidad de producción deseada. La boquilla de aspersión 420 está construida y arreglada para proporcionar grafito al interior de la cámara de alta temperatura 410. La boquilla 420 se puede enfriar por líquido y puede proporcionar una aspersión atomizada de una suspensión espesa de óxido de grafito a la cámara 410. La suspensión espesa puede comprender una suspensión de partículas de óxido de grafito en agua y las partículas de óxido de grafito pueden tener un tamaño promedio, por ejemplo, de entre 5 y 50 μm , y pueden caer en un intervalo de tamaño que tiene un D_{90} de menos de 100, menos de

50, menos de 35 o menos de 10 μm . La boquilla de aspersión 420 puede proporcionar un flujo atomizado de aproximadamente 300 a 1000 ml por hora de una suspensión espesa que contiene entre 7,5% y 15% de óxido de grafito en peso. Las configuraciones de boquillas adicionales pueden proporcionar velocidades de flujo incrementadas para sistemas más grandes y se pueden usar múltiples boquillas con una cámara de alta temperatura individual.

Las condiciones de ejemplo para operar el aparato de la figura 7 se proporcionan a continuación en la tabla 1.

Tabla 1

Velocidad de bombeo de suspensión espesa a secador por aspersión	300-900 ml/hr
Temperatura de recipiente de secado por aspersión	700-730°C
Velocidad de flujo y temperatura del gas de secado	900°C a 100-200 slpm
Velocidad de flujo de gas de atomización	12-30 lpm

Como se detalló anteriormente, las partículas rGOW pueden exhibir propiedades útiles tal como área de superficie alta y densidad baja. Los múltiples pasos implicados con la producción de partículas rGOW tal como oxidación, purificación, concentración, secado y reducción pueden afectar las propiedades de las partículas rGOW finales. Los siguientes experimentos se corrieron para determinar los parámetros más críticos al producir partículas rGOW consistentes con propiedades específicas.

Ejemplos

Relación de agua a ácido - (referencia)

Para reducir al mínimo los costos y tiempos de reacción, es deseable correr la reacción de oxidación con una relación de grafito a ácido tan alta como sea posible en tanto que se obtienen aún partículas rGOW que tienen un área de superficie BET alta, por ejemplo, mayor de 600 m^2/g . Se ha encontrado que el uso de menos agua, y particularmente una relación más baja de agua a ácido, proporciona tiempos de reacción eficientes con una cantidad mínima de reactivos en tanto que retiene una buena estructura de partículas rGOW. Durante el proceso de oxidación de grafito descrito en detalle en la presente, las fuentes primarias de agua en la reacción son ácido nítrico y solución de clorato acuosa. Por lo tanto, cualquier reducción en la concentración de agua en la reacción implica ya sea una reducción en la cantidad de estos reactivos usados o un incremento en la concentración de cada uno de los reactivos. Puesto que el ácido nítrico humeante es costoso y peligroso, 68-70% de ácido nítrico es la forma más concentrada de ácido nítrico que es práctica para la reacción de oxidación, y esto da por resultado la adición de aproximadamente 30 gramos de agua por cada 70 gramos de ácido nítrico que se adiciona a la reacción. Dado que esta fuente de agua es, en la práctica, inevitable, hay tres rutas disponibles para disminuir la cantidad total de agua usada. Estas son: reducir la cantidad de ácido nítrico usado; reducir la cantidad de solución de clorato usada; o incrementar la concentración de clorato en la alimentación acuosa de clorato.

La tabla 2 y figura 8 proporcionan datos del experimento 1 en los cuales el grafito se oxidó, purificó y secó por aspersión/redujo para elaborar partículas reducidas de gusano de óxido de grafito (rGOW). Como se detalla en la tabla 2, se variaron las cantidades y concentraciones de reactivos para determinar el efecto de estos cambios en la cinética de reacción y la longitud del proceso de purga. Se consideró que la reacción proporciona partículas rGOW aceptables cuando la reacción se había corrido hasta finalización y BET de la partícula rGOW fue mayor de 600 m^2/g . A menos que se señale de otro modo, los procedimientos se llevaron a cabo como se describió anteriormente. El material inicial de grafito fue polvo de grafito de Superior Graphite. Se adicionó clorato a una velocidad constante durante un período de 6 horas. La temperatura del recipiente de reacción se mantuvo a 22°C. El recipiente de reacción se agitó a una velocidad de 250 rpm y se roció a una velocidad de 10 slpm. La misma velocidad de aspersión se continuó a través de la fase de purga del proceso.

La primera columna de la tabla 2 proporciona el número de reacción de identificación. La segunda columna proporciona la cantidad de grafito usado. La tercera columna proporciona la cantidad de ácido nítrico usado, en una base anhidra. La columna 4 proporciona la cantidad de ácido sulfúrico usado. La columna 5 proporciona la relación en peso de clorato de sodio a grafito. La columna 6 proporciona la concentración de clorato de sodio en la solución de alimentación de clorato de sodio. La columna 7 proporciona la cantidad total de clorato de sodio adicionada a la reacción. La columna 8 proporciona la relación en peso de grafito a ácido. La columna 9 proporciona la cantidad de agua aportada a la reacción por el ácido nítrico. La columna 10 proporciona la cantidad de agua aportada a la reacción por la solución de clorato de sodio. La columna 11 proporciona la cantidad total de agua adicionada a la reacción, y la columna 12 proporciona la relación en peso del agua total a ácido en la reacción. Las reacciones se llevaron a cabo hasta finalización permitiendo que la concentración de ClO_2 de fase de gas cayera por debajo de 100 ppm al final de la fase de purga. Las partículas rGOW se produjeron al purificar y al concentrar las partículas de óxido de grafito usando la técnica de filtración tangencial descrita anteriormente. La suspensión espesa de óxido de grafito entonces se secó por aspersión simultáneamente y se redujo usando el método de reducción/secado por aspersión descrito anteriormente, con condiciones específicas proporcionadas anteriormente en la tabla 1. Las partículas rGOW resultantes exhibieron buena morfología con un área de superficie BET de más de 600 m^2/g .

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Reacción No.	Grafito (g)	Ácido nítrico, bases anhidras (g)	Ácido sulfúrico (g)	Relación NaClO_3 a grafito en peso	Concentración de clorato en agua (% en peso)	NaClO_3 (g)	Grafito a ácido en peso	Agua de ácido (g)	Agua de alimentación de clorato (g)	Agua total (g)	Relación agua/ácido en peso
1A	133	944	3294	4,78	47	635	0,031	405	717	1122	0,26
1B	100	944	3294	4,78	40	478	0,024	405	717	1122	0,26
1C	200	944	3294	4,78	47	956	0,047	405	1078	1483	0,35
1D	200	944	3294	4,78	40	956	0,047	405	1434	1839	0,43

Tabla 2

Los resultados que muestran la velocidad de reacción (producción de dióxido de cloro) con el paso del tiempo se proporcionan en la figura 8. Los resultados indican que una relación agua/ácido más baja da por resultado un proceso más rápido, que incluye tanto fases de oxidación como de purga. Las muestras 1C y 1D muestran una disminución pronunciada en la cinética de reacción durante la fase de oxidación. Esta disminución en la cinética de reacción se presenta en tanto que la adición de clorato continúa a una velocidad constante, que significa que hay una acumulación de clorato sin reaccionar en solución hacia el final de la reacción. El clorato acumulado y la cinética de reacción más lenta al final de la reacción dan por resultado una fase de purga más larga, puesto que este clorato residual debe reaccionar durante la fase de purga si la reacción se va a completar. Esta disminución está ausente en las muestras 1A y 1B que ambas tienen relaciones de agua a ácido de 0,26, significativamente más bajas que las relaciones de agua a ácido de las muestras 1C y 1D. La figura 8 también muestra que la cinética se mantiene esencialmente cuando se incrementa la relación de grafito a ácido (33% mayor en 1A que en 1B) siempre y cuando la relación de agua a ácido se mantenga baja (0,26 para ambas muestras 1A y 1B). Las muestras 1C y 1D incluyeron relaciones más altas de grafito a ácido, pero se oxidaron de manera menos eficiente debido a la relación más alta de agua a ácido.

Los resultados para estas muestras también muestran que la fase de purga se acorta significativamente para las muestras que tienen la menor relación (0,26) de agua a ácido. La figura 9 grafica la concentración de dióxido de cloro gaseoso en el espacio libre con el paso del tiempo para la fase de purga de la reacción. La fase de purga comienza después de que se ha adicionado todo el clorato de sodio y termina cuando la concentración de dióxido de cloro en el espacio libre desciende por debajo de aproximadamente 100 ppm de dióxido de cloro. Las líneas de gráfica para las reacciones con relaciones más bajas de agua a ácido (1A y 1B) muestran un incremento en la velocidad de purga de dióxido de cloro en tanto que aquellas con relaciones más altas de agua a ácido (reacciones 1C y 1D) tienen una tasa de purga de dióxido de cloro decreciente. Se señala que la figura 9 solo incluye mediciones hasta 4000 ppm y que las tendencias ilustradas continúan (usando diferentes técnicas de medición) conforme la concentración de dióxido de cloro se reduce al punto final de, por ejemplo, 100 ppm, alargando en gran medida la diferencia en el tiempo de purga entre las muestras bajas de agua a ácido (1A y 1B) y las muestras altas de agua a ácido (1C y 1D). Por ejemplo, el punto final de 100 ppm para los ejemplos 1A y 1B se logró en menos de 4 horas, en tanto que las reacciones 1C y 1D requirieron más de 12 horas para alcanzar el mismo nivel. Las trayectorias de purga para las muestras 1A y 1B son similares, que indica que se pueden oxidar eficientemente mayores cantidades de grafito (1A) bajo condiciones de reacción similares siempre que la relación de agua a ácido se mantenga en un nivel bajo, por ejemplo, menor que o igual a 0,26. Los tiempos de purga prolongados para las muestras 1C y 1D muestran que un incremento en la cantidad de grafito que se oxida es ineficiente cuando la relación de agua a ácido no se mantiene a un nivel bajo.

Reactor de columna de burbujas-(referencia)

Se corrió una serie de experimentos para determinar si el reactor de columna de burbujas puede: i) remover el dióxido de cloro a una velocidad para permitir tiempos de reacción de 6 horas y tiempos de purga de 3 horas, y ii) agitar y suspender las partículas de grafito de una manera que sea suficientemente consistente para producir partículas homogéneas, uniformemente oxidadas.

En otro experimento, se comparó un sistema de columna de burbujas con un sistema mecánicamente agitado a través de ambos procesos de reacción y purga. Cada proceso se consideró que es exitoso con base en las características de las partículas rGOW que se produjeron por cada procedimiento. Específicamente, las partículas rGOW se evaluaron con base en el área de superficie BET y pérdida de peso mediante TGA. Cada proceso usó el material inicial de grafito idéntico. Tanto el proceso 1 como proceso 2 usaron gas de aspersión para la fase de reacción y la fase de purga. El recipiente usado para cada proceso fue un recipiente de vidrio de 10 litros. Otros materiales de construcción pueden incluir, por ejemplo, acero revestido de PTFE, poli (fluoruro de vinilideno) PFDF, CPVC y titanio. La diferencia entre los dos procesos fue que el proceso 1 también usó un rodete mecánico que opera a 250 rpm durante la duración de las fases de reacción

y purga. El proceso 2 se basó exclusivamente en el rociador para agitación y remoción de dióxido de cloro. Los tipos y cantidades de reactivos fueron las mismas que aquellas descritas para la muestra 1B en la tabla 2. En cada uno de los procesos 1 y 2, el nitrógeno se alimentó a través del rociador a una velocidad de 10 slpm a lo largo de las fases de reacción y purga. El proceso 2 se basó exclusivamente en el proceso de aspersión descrito para el sistema 2 en el experimento 1 anterior, excepto que el proceso se aplicó a la fase de reacción, así como a la fase de purga. En todos los casos, las fases de reacción y purga (ClO_2 residual < 100 ppm) se completaron en menos de 10 horas. El óxido de grafito producido a partir de cada proceso se lavó y concentró usando el aparato de filtración tangencial de la figura 4. Posteriormente, la suspensión espesa de óxido de grafito concentrada de cada proceso se secó por aspersión y se redujo usando las condiciones proporcionadas en la tabla 1. Las propiedades de las partículas rGOW terminadas se proporcionan en la tabla 3 más adelante. Cada proceso se corrió varias veces y los valores proporcionados son promedios de 14 corridas para el proceso 1 y 11 corridas para el proceso 2. Los resultados indican que el área de superficie y contenido de oxígeno de las partículas rGOW producidas por cada método son similares, con el proceso 2 (aspersión de columna de burbujas solamente) que produce partículas de área de superficie ligeramente mayor y contenido de oxígeno.

Tabla 3

ID de proceso	Superficie BET Área m ² /g	Desviación estándar de área de superficie m ² /g	% de pérdida de peso 125-1000°C por TGA	Desviación estándar de pérdida de peso
Proceso 1 (aspersión y rodete)	700	34	16,17	0,76%
Proceso 2 (solo aspersión)	713	21	16,33	0,25%

Para valorar la eficiencia de reacción total de un proceso de columna de burbujas (aspersión) en comparación con un proceso mecánicamente agitado, se repitieron el proceso 1 y proceso 2 y se monitorearon los niveles de dióxido de cloro durante ambas fases de reacción y purga. El recipiente de reacción tuvo un volumen de 10 litros. Como se describe anteriormente, durante la fase de reacción, la producción de dióxido de cloro es indicativa de la cantidad de oxidación que la partícula de grafito está experimentando. La gráfica de la figura 10 muestra los niveles de dióxido de cloro durante un período de seis horas (fase de reacción u oxidación) durante el cual se adicionó clorato de sodio a una velocidad constante. Las gráficas de seguimiento de cerca de la figura 10 indican que la oxidación tiene lugar a una velocidad similar cuando el proceso se basa exclusivamente en aspersión o cuando el proceso incluye agitación por un rodete mecánico. La figura 9 proporciona una gráfica análoga para la fase de purga para cada proceso. Como se ilustra en la figura, la función de agitador del proceso 1 reduce el nivel de dióxido de cloro a 50 ppm en aproximadamente 60 minutos en tanto que la columna de burbujas del proceso 2 tarda aproximadamente 90 minutos en alcanzar el mismo nivel.

En tanto que se corre el proceso 2 como se describió anteriormente, se observó que no hubo sedimentación, agrupación o segregación de grafito o partículas de grafito durante las fases de reacción y purga. Este nivel de mezcla es importante para asegurar la oxidación igual de partículas de grafito durante el proceso. La mezcla y suspensión consistentes de partículas también se evidencia por los datos en la tabla 3 que indican niveles equivalentes de oxidación de grafito dentro y a través de diferentes lotes.

En otro conjunto de experimentos, se varió la temperatura del medio de reacción y se monitoreó la velocidad de oxidación. Específicamente, los procesos de oxidación y purga como se describieron anteriormente se llevaron a cabo a 30°C y 35°C. La relación de grafito a ácido para cada una de las reacciones 3A y 3B fue 0,046. Las condiciones de reacción son cantidades de reactivo que se proporcionan más adelante en la tabla 4. La figura 12 proporciona una gráfica para la producción de dióxido de cloro durante la fase de oxidación para cada una de las reacciones 3A y 3B. La reacción 3B, a una temperatura de 35°C, muestra cinética de reacción mejorada en comparación con la reacción 3A a 30°C. Esta diferencia es más fácilmente evidente en la figura 13 que ilustra una purga de hasta 4000 ppm de dióxido de cloro en aproximadamente 32 minutos para la reacción 3B y aproximadamente 57 minutos para la reacción 3A. Se señala que la relación de grafito a ácido para las reacciones 3A y 3B es similar a la de las reacciones 1C y 1D, anteriormente, pero que la cinética de reacción para 3A y 3B son ambas superiores a aquellas de las reacciones 1C y 1D. Esto se cree que es el resultado de temperaturas de reacción más altas, así como relaciones ligeramente más bajas de agua a ácido que las usadas en los ejemplos 1C y 1D.

Reacción No.	Temperatura °C	Grafito (g)	Ácido nítrico, bases anhidras (g)	Ácido sulfúrico (g)	Relación NaClO ₃ a grafito en peso	Concentración de clorato en agua (% en peso)	NaClO ₃ (g)	Grafito a ácido en peso	Agua de ácido (g)	Agua de alimentación de clorato (g)	Agua total (g)	Relación agua/ácido en peso
3A	30	300	1416	5045	4,78	50	1440	0,046	607	1440	2047	0,32
3B	35	300	1416	5045	4,78	50	1440	0,046	607	1440	2047	0,32

Tabla 4

Temperatura y velocidades de flujo de secado por aspersión - (invención)

En un conjunto de experimentos, el óxido de grafito se secó y redujo simultáneamente a diferentes temperaturas para evaluar las propiedades de las partículas reducidas de óxido de grafito resultantes. La cámara de alta temperatura de la figura 7 se operó a temperaturas de 360°C, 550°C y 720°C. Las partículas reducidas de óxido de grafito resultantes se evaluaron para el área de superficie, contenido de energía y pérdida de peso por TGA a través del intervalo de temperatura de 105°C a 500°C. La suspensión espesa de óxido de grafito se bombeó a través de la boquilla a una velocidad de 300 mL/h, el gas de secado se suministró a 100 slpm y el gas de atomización a 12 slpm. Las condiciones de temperatura y propiedades de partículas medidas se proporcionan en la tabla 5 e indican que las temperaturas más altas dan por resultado áreas de superficie más grandes y contenido de oxígeno reducido.

Tabla 5

ID de muestra	Temperatura de cámara °C	BET SA (m ² /g)	Contenido de energía de descomposición por DSC (J/g)	% de pérdida de peso TGA
A	360	79,2	108	9,99
B	550	529	12	3,72
C	720	715	0	3,26

Flujo de proceso

Se proporciona un diagrama de flujo que ilustra una realización de la producción de partículas rGOW a partir de grafito en la figura 14. Las partículas de grafito se colocan en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico y se inicia la aspersión. Se proporciona un suministro de clorato a la mezcla de reacción de grafito para oxidar el grafito a óxido de grafito (GO). Se permite que la reacción corra hasta finalización durante una fase de purga en la cual se continúa la aspersión para remover el gas de dióxido de cloro. La suspensión espesa resultante de GO está a un pH muy bajo (menos de 0,5) y posteriormente se extingue con agua DI. La suspensión espesa extinguida se bombea a un sistema de filtración tangencial donde se purifica y concentra. La suspensión espesa concentrada se neutraliza adicionalmente por la adición de una base. La suspensión espesa neutralizada entonces se alimenta a un secador por aspersión de alta temperatura donde se seca simultáneamente y se reduce químicamente para producir partículas rGOW.

REIVINDICACIONES

1. Un método para elaborar partículas reducidas de gusano de óxido de grafito, el método que comprende:
 - 5 introducir una mezcla de partículas de óxido de grafito y un fluido portador en una cámara a una temperatura mayor de 300°C; y
 - reducir el contenido de oxidante de las partículas de grafito por más de 50% en peso para producir partículas reducidas de gusano de óxido de grafito,
 - 10 donde la mezcla comprende una suspensión espesa de partículas de óxido de grafito en agua;
 - donde la introducción comprende rociar la suspensión espesa de óxido de grafito y agua en la cámara; y
 - 15 donde la aspersión comprende alimentar en una boquilla de aspersión una primera corriente que comprende las partículas de óxido de grafito
 - y una segunda corriente que comprende un gas de atomización.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, donde la temperatura de la cámara es mayor de 500°C o mayor de 700°C.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye introducir el óxido de grafito y fluido portador mediante una boquilla enfriada.
- 25 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende inyectar gas de secado a una temperatura mayor de 900°C en la cámara.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la reducción comprende remover el oxígeno covalentemente unido de las partículas de óxido de grafito.
- 30 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las partículas tienen un tiempo de residencia en la cámara de menos de 10 segundos, menos de 5 segundos, menos de 2 segundos o menos de 1 segundo.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende expandir las partículas de óxido de grafito para incluir múltiples plaquetas de grafeno que no están en planos paralelos entre sí.
- 35 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde una densidad de las partículas de óxido de grafito es al menos dos veces una densidad de las partículas reducidas de óxido de grafito.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las partículas reducidas de óxido de grafito tienen una energía de descomposición que es al menos 20%, 30%, 40% o 50% menor que la energía de descomposición de las partículas de óxido de grafito.
- 40 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la cámara se calienta por una corriente de gas caliente y por energía radiante.
- 45 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las partículas se secan y reducen en menos de 10 segundos, menos de 5 segundos o menos de 1 segundo.
- 50 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el componente de fluido de la mezcla se vaporiza en menos de 1 segundo después de introducir la mezcla en la cámara.
13. El método de la reivindicación 12, donde los gusanos reducidos de óxido de grafito tienen un área de superficie BET de más de 600 m²/g.
- 55 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la mezcla de partículas de óxido de grafito y fluido portador contiene más de 5% en peso de partículas de óxido de grafito.

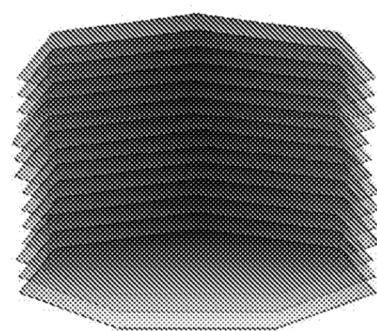


FIG. 1a

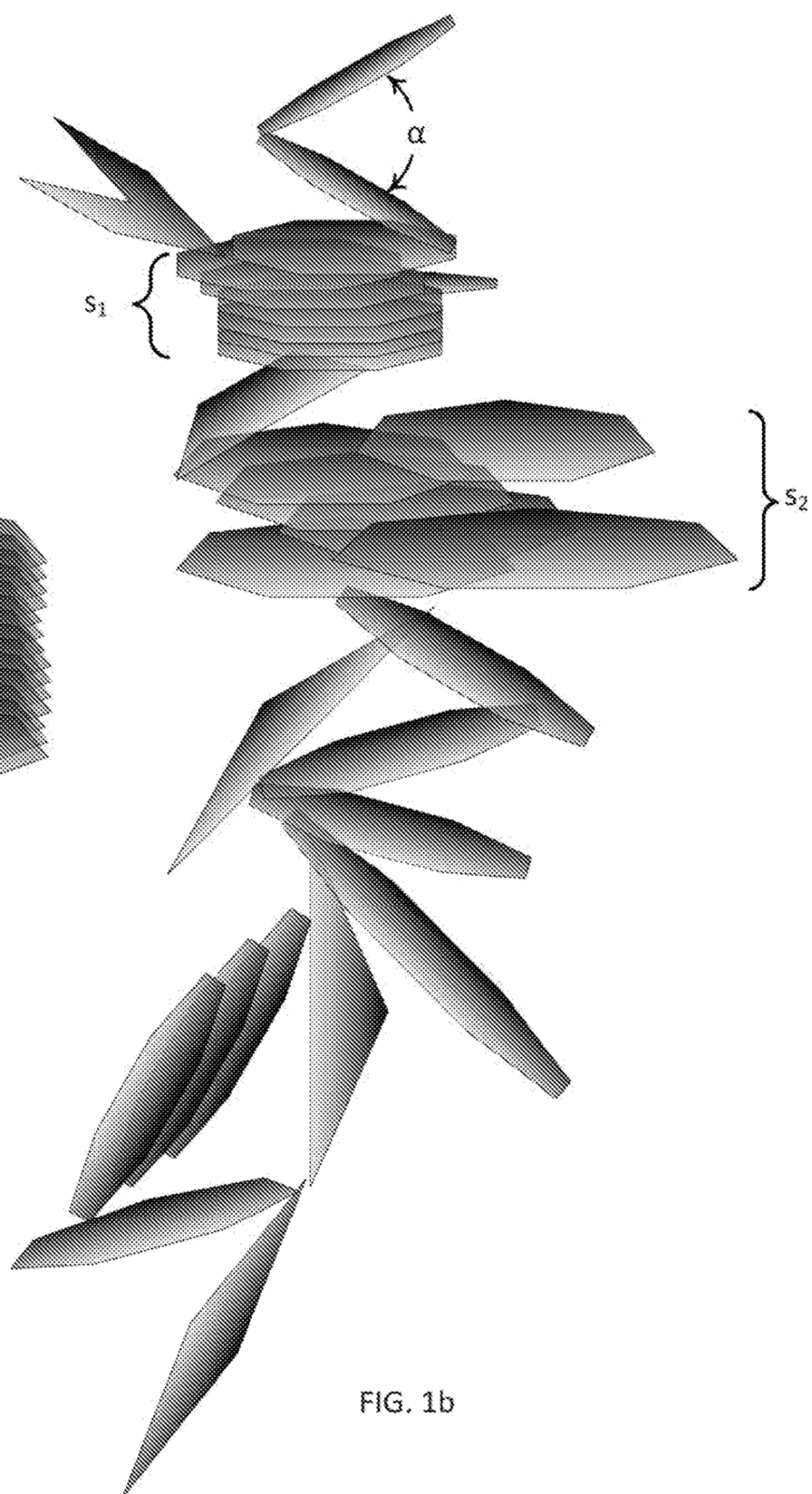


FIG. 1b

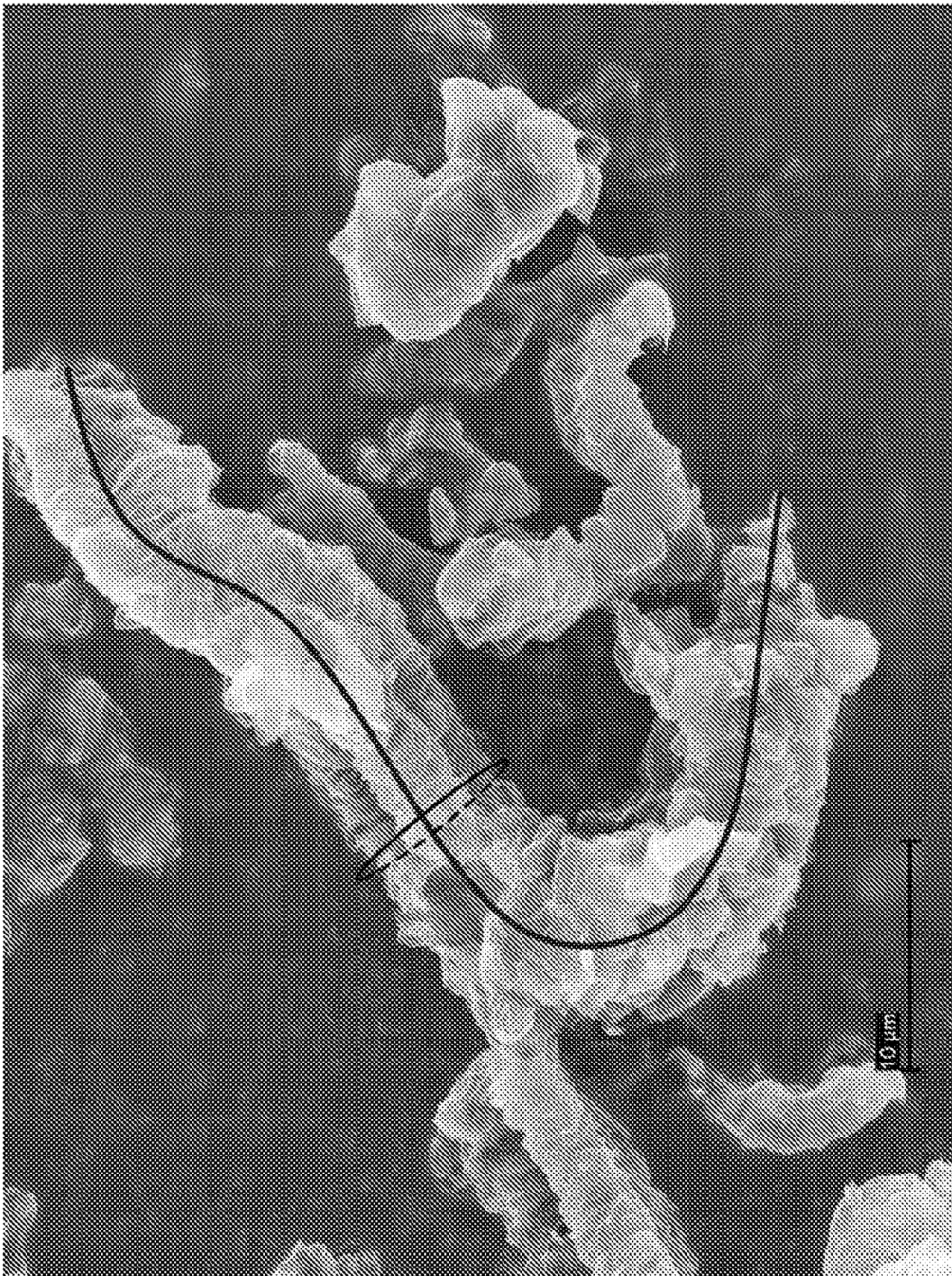
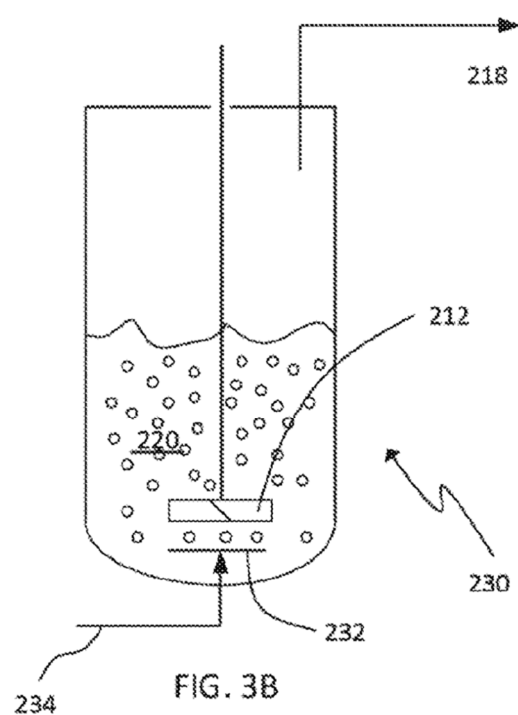
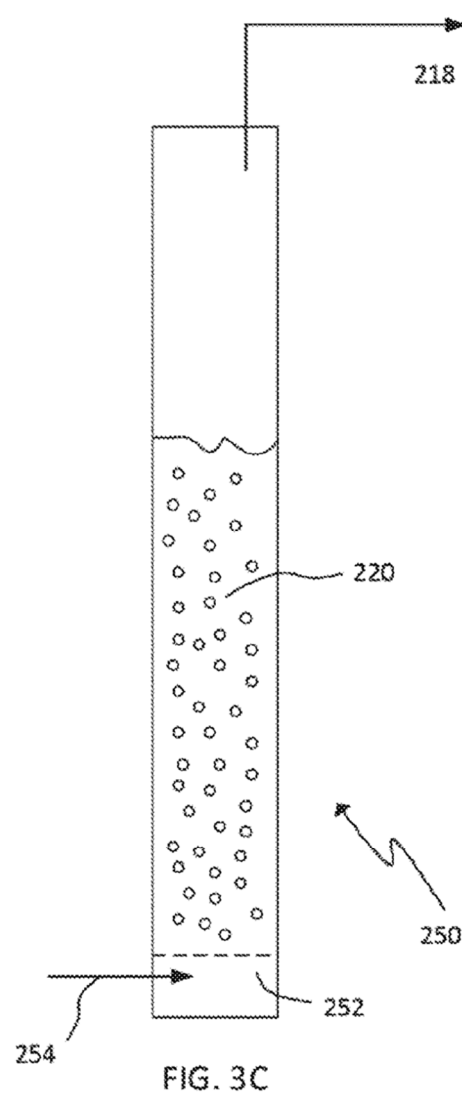
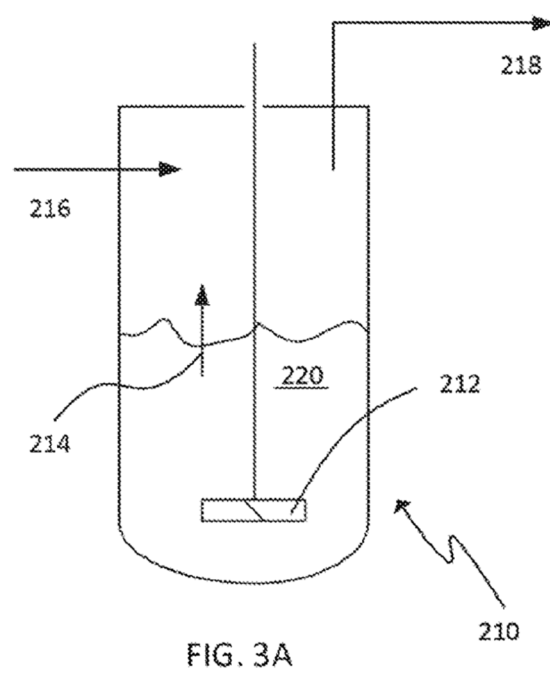


FIG. 2



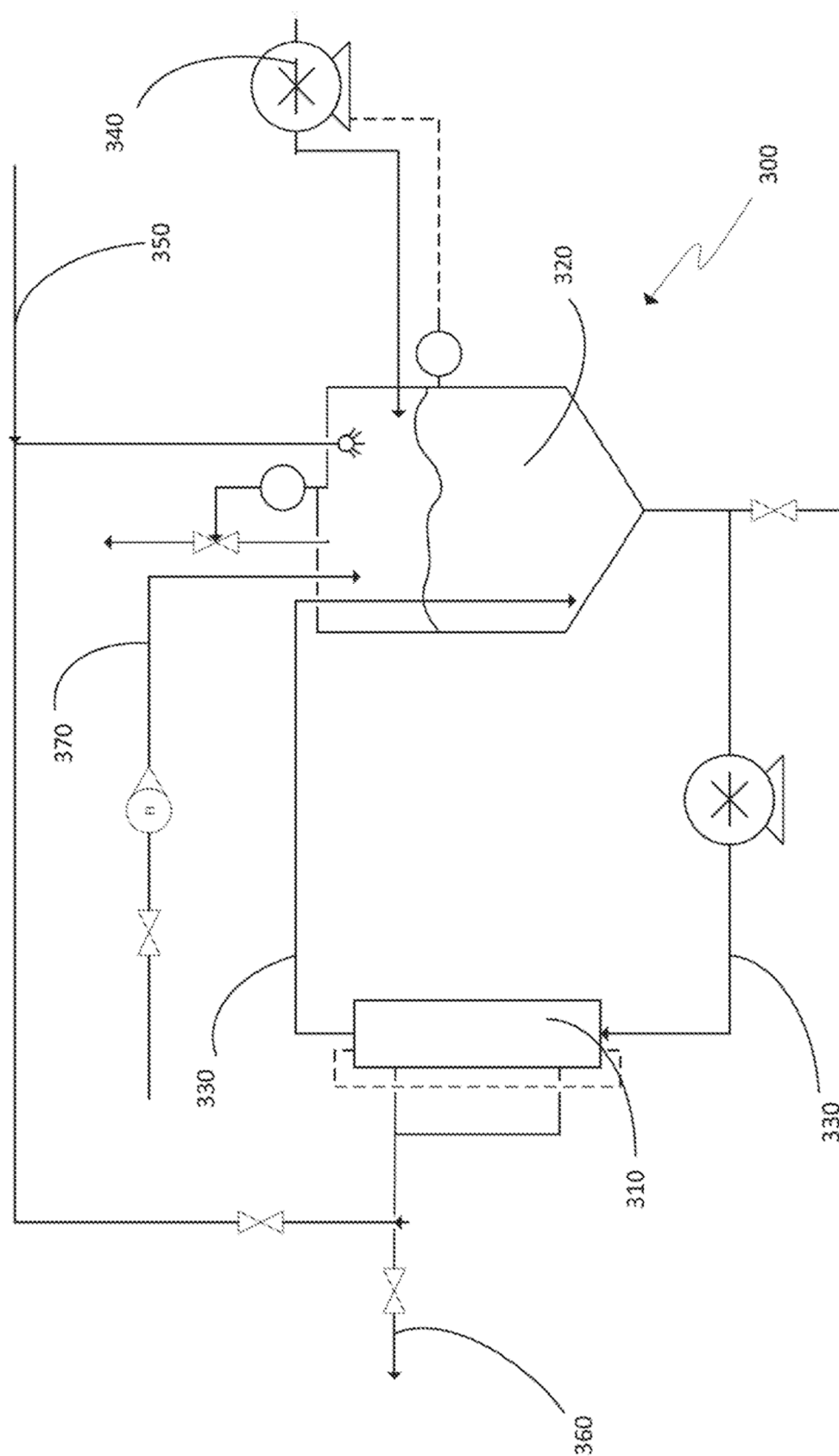


FIG. 4

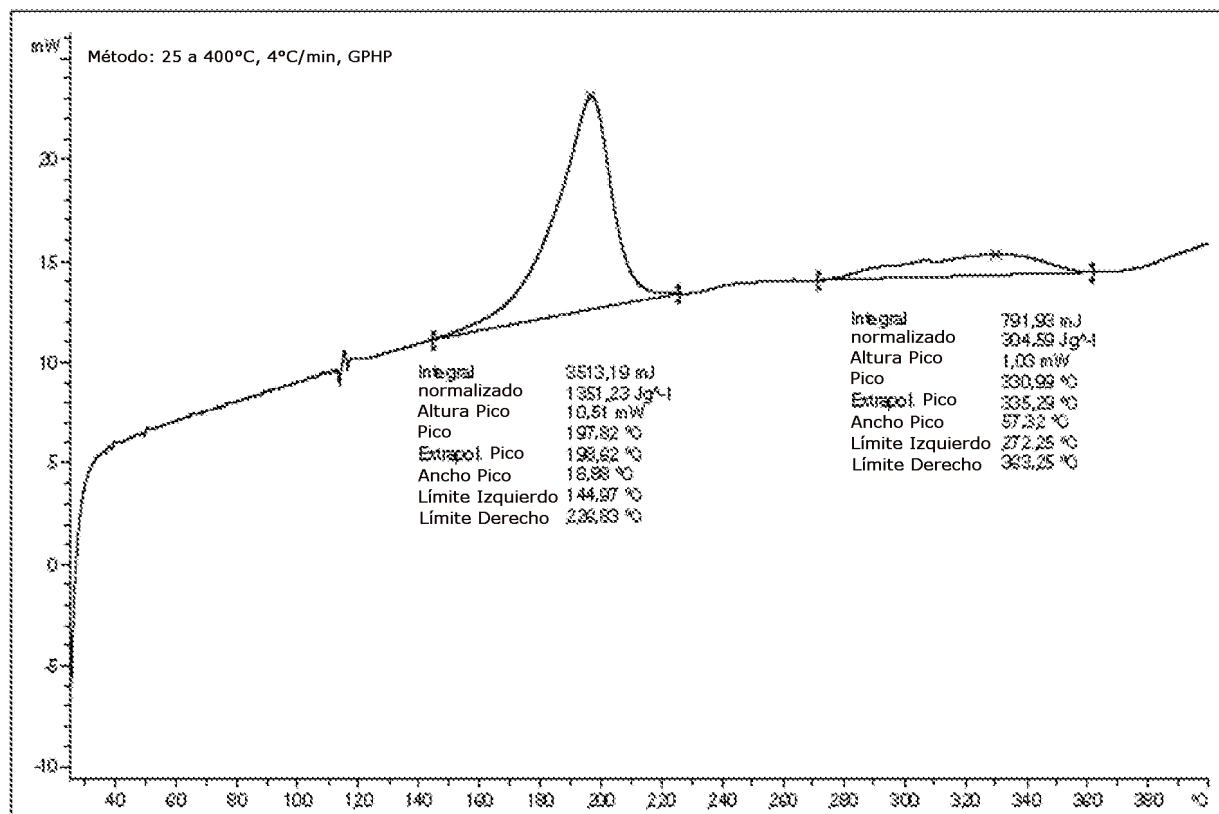


FIG. 5

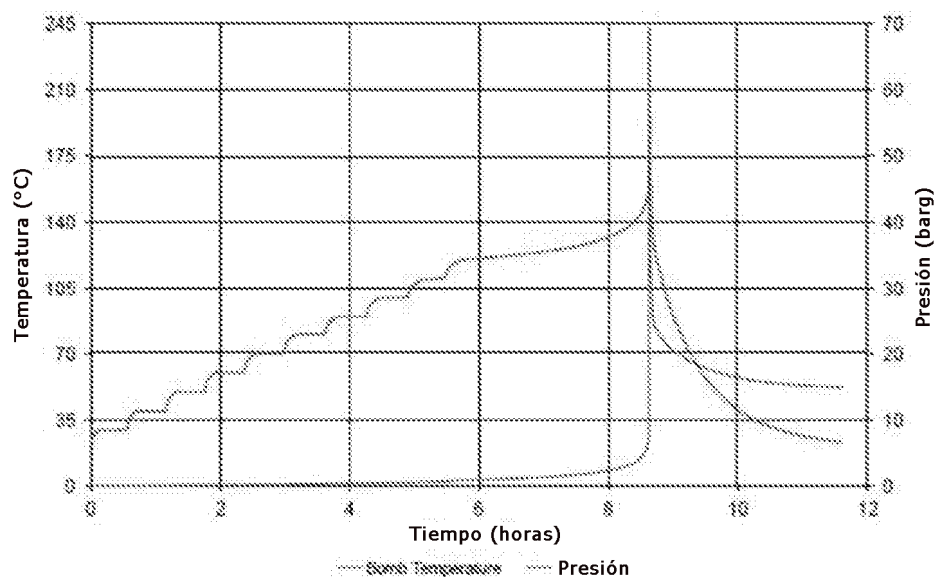


FIG. 6

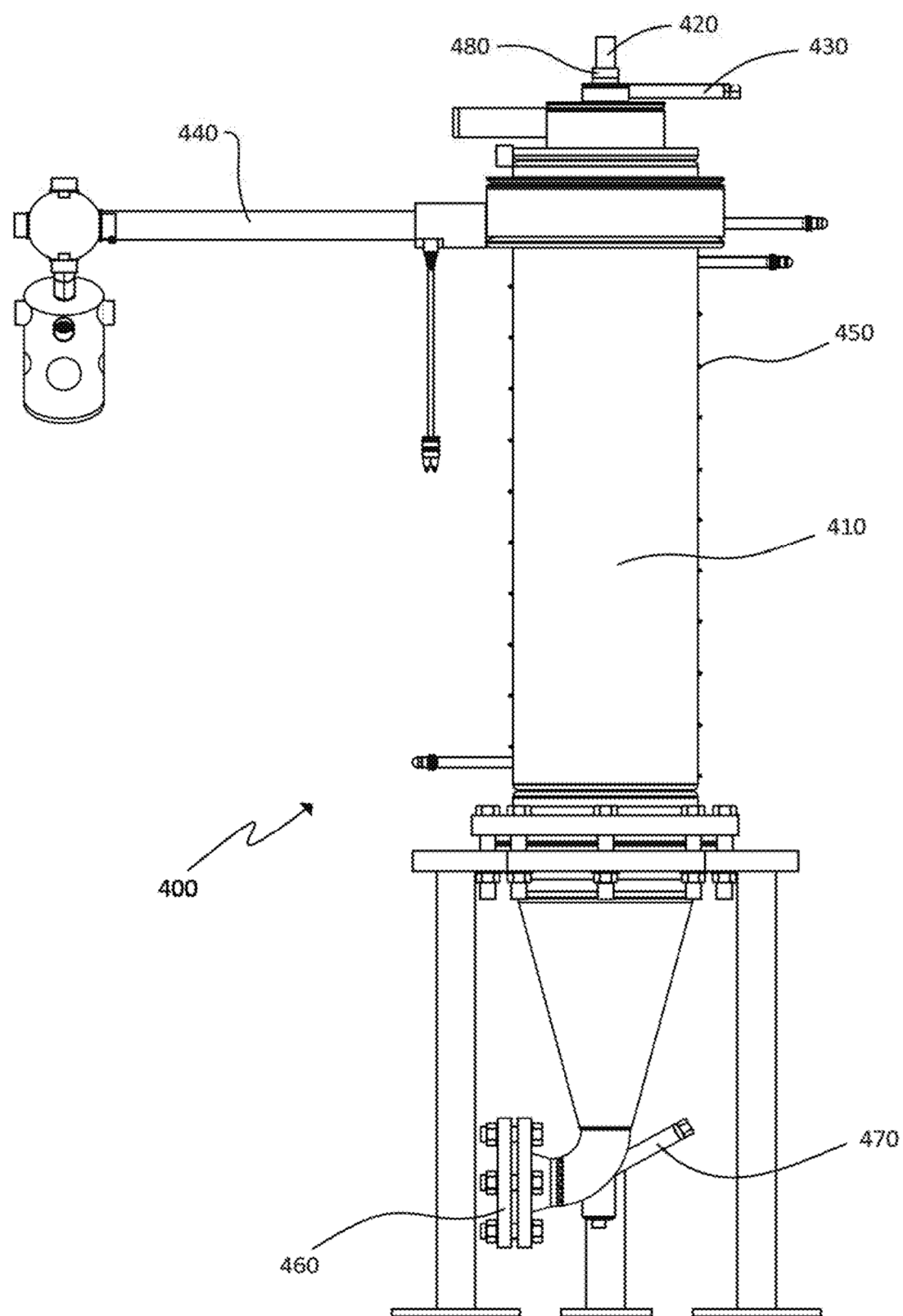


FIG. 7

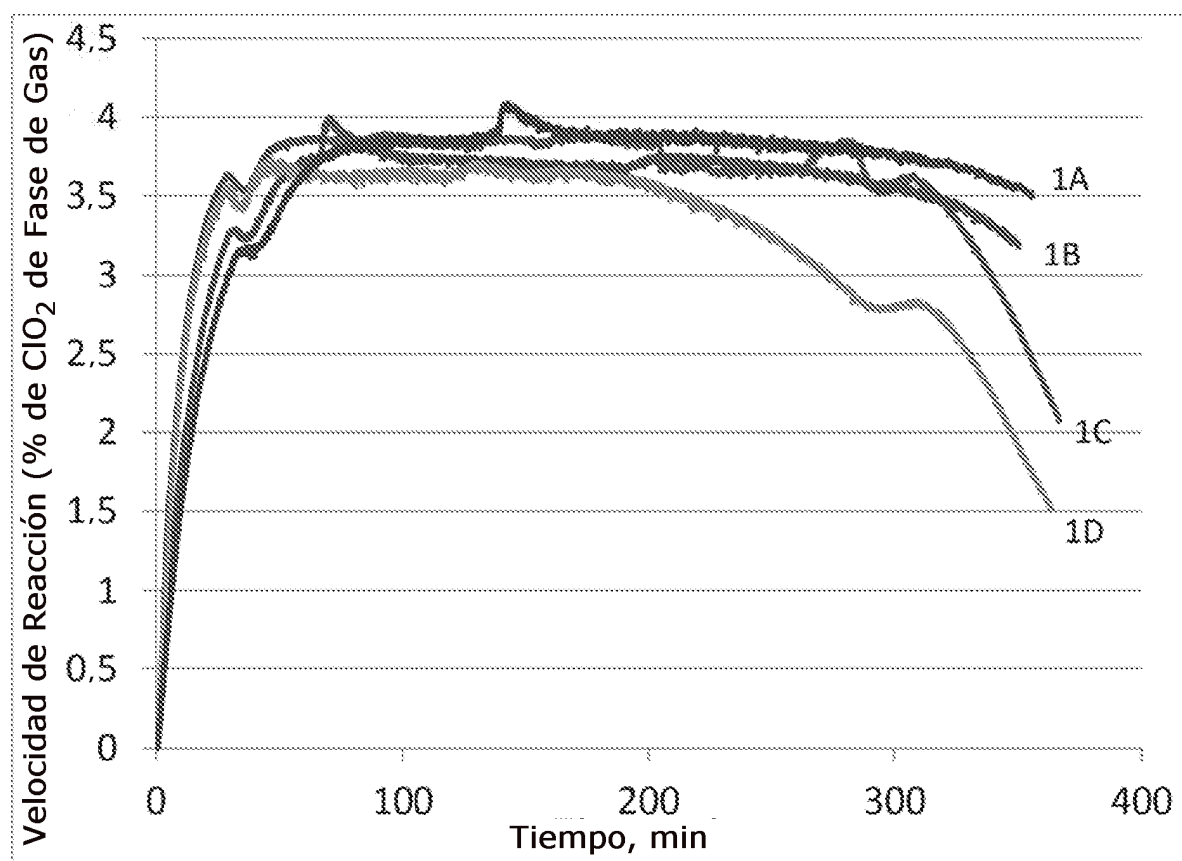


FIG. 8

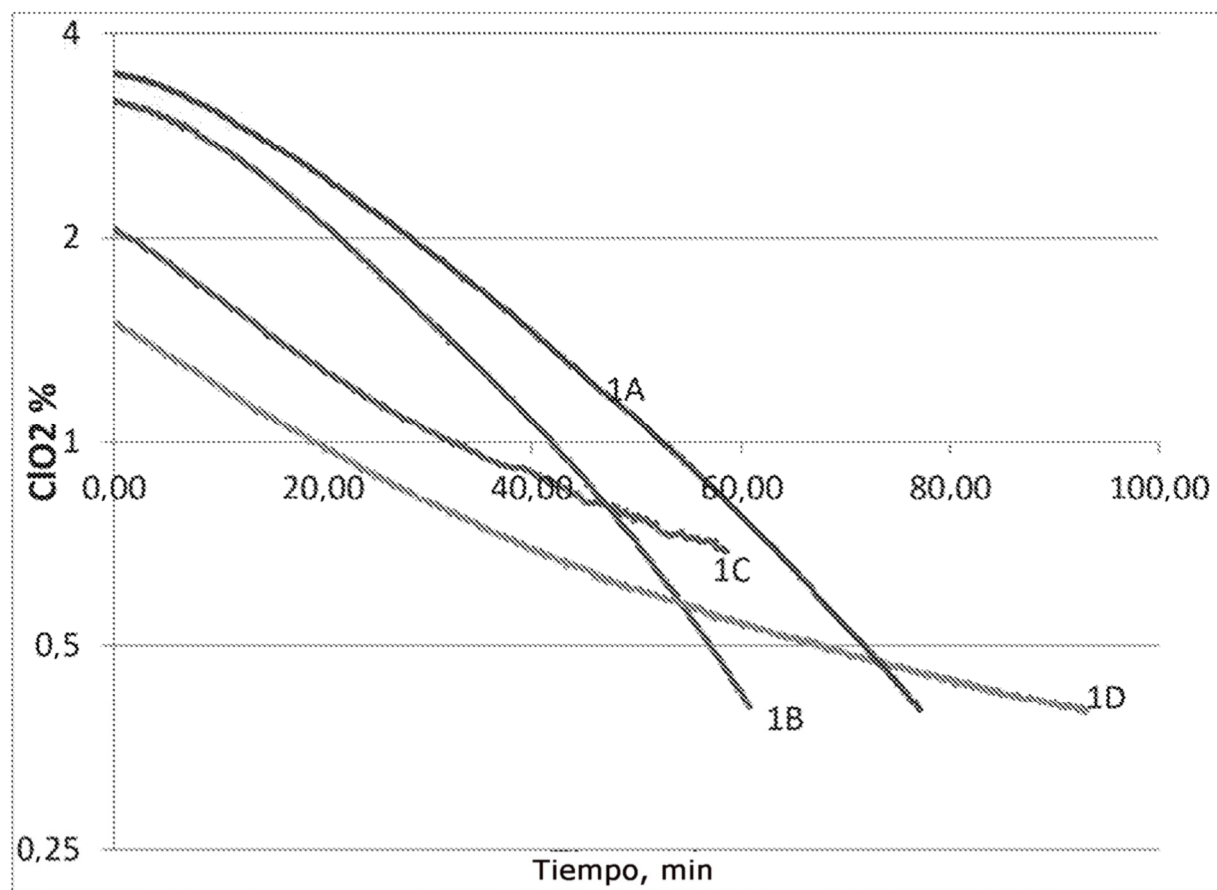


FIG. 9

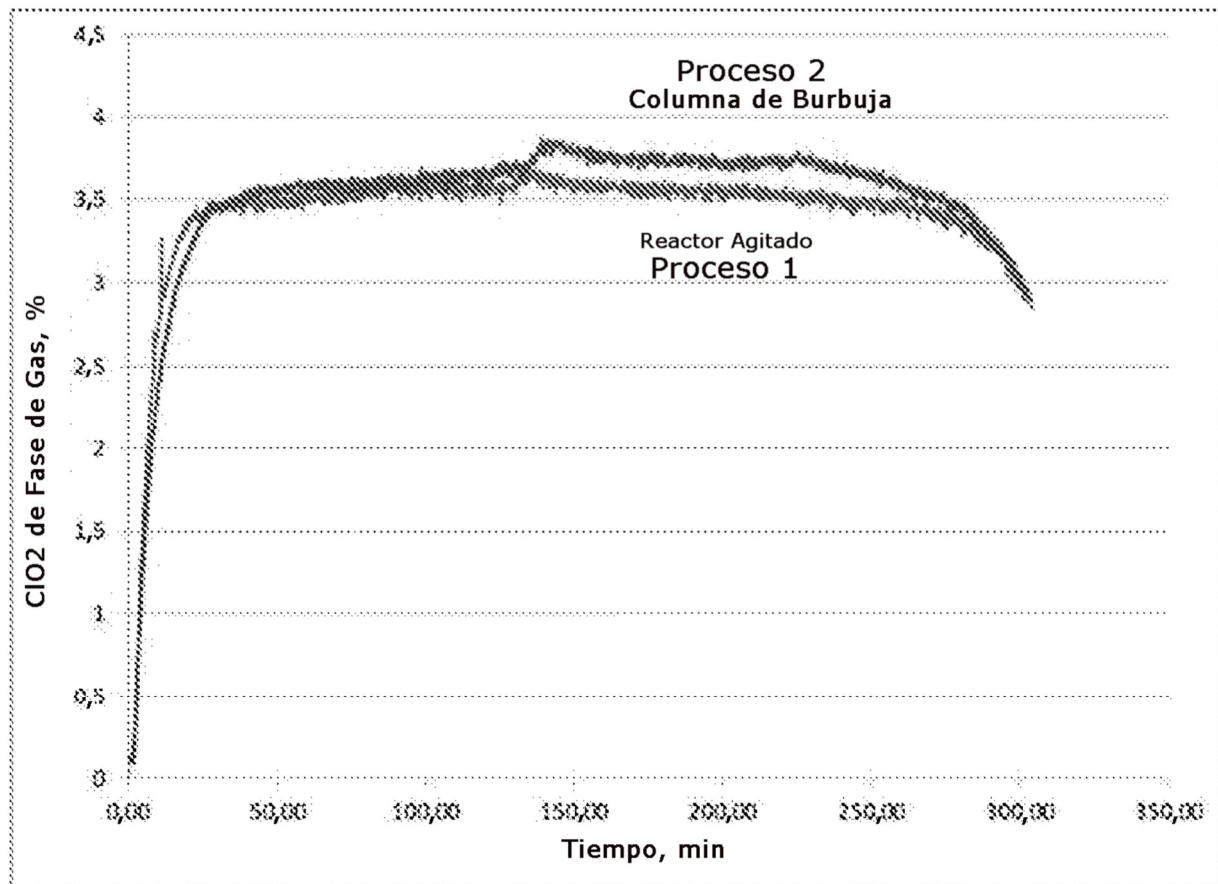


FIG. 10

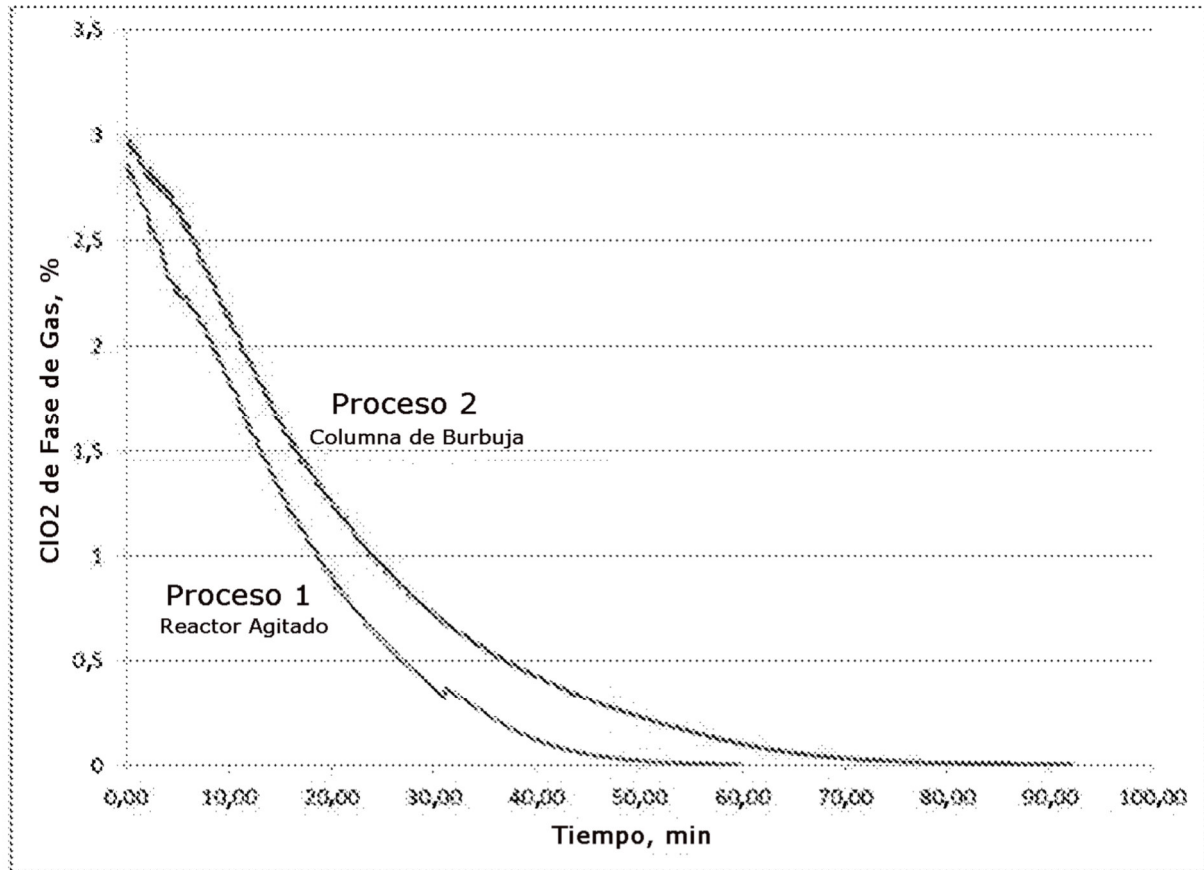


FIG. 11

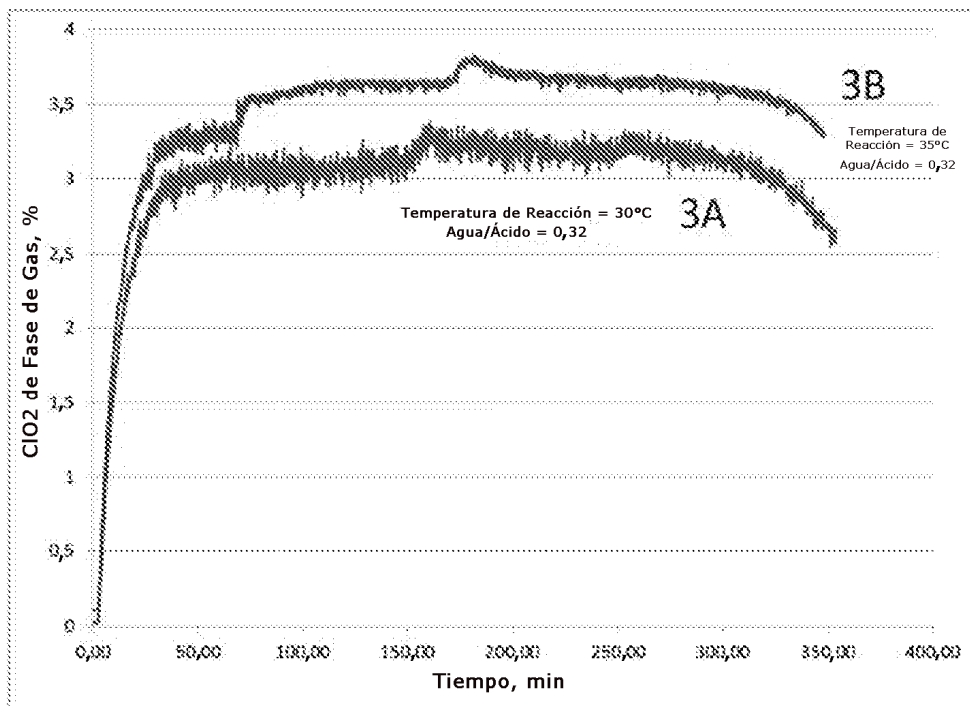


FIG. 12

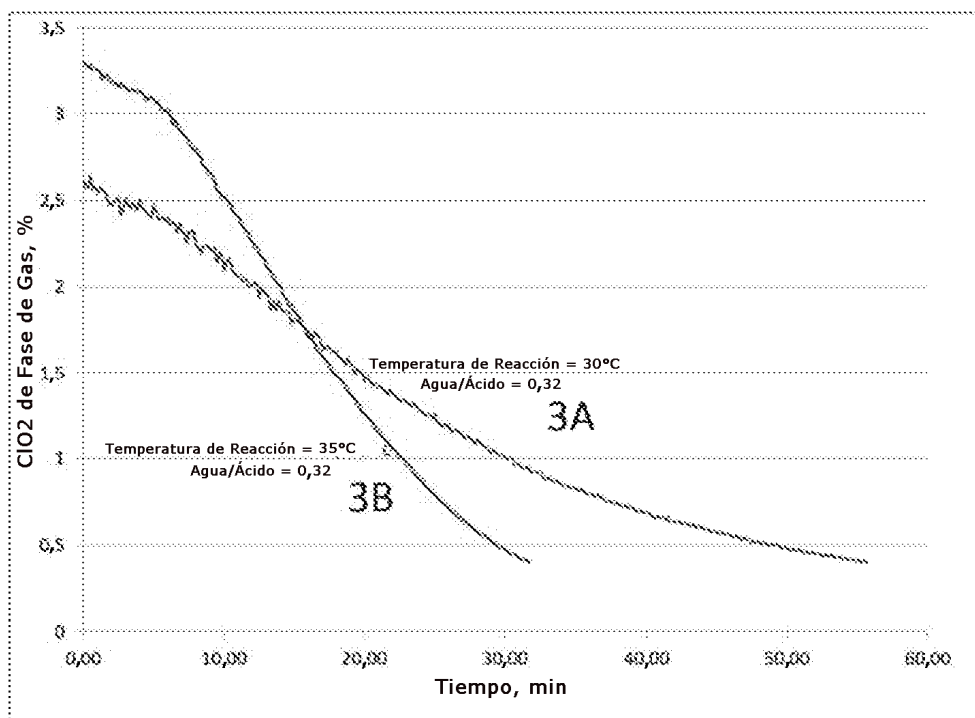


FIG. 13

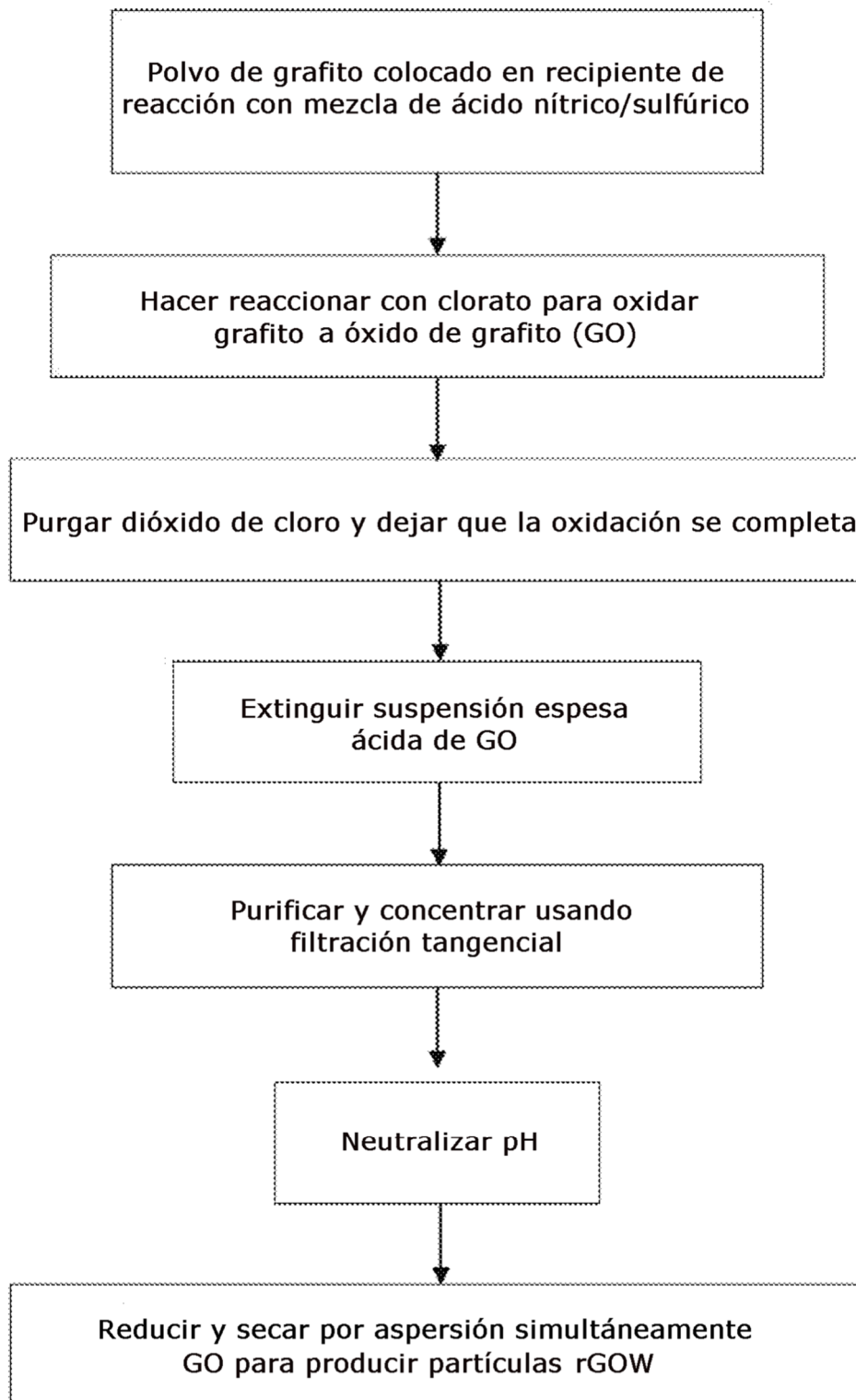


FIG. 14