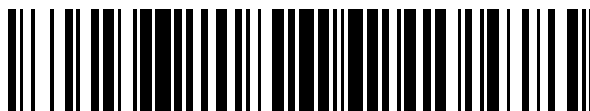


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 847 773**

51 Int. Cl.:

C01B 32/19 (2007.01)

C01B 32/225 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2017** **PCT/EP2017/061726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017** **WO17198665**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2017** **E 17723126 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2020** **EP 3458414**

54 Título: **Procedimiento de exfoliación de partículas**

30 Prioridad:

18.05.2016 FR 1654418

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

03.08.2021

73 Titular/es:

UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES (100.0%)

621 avenue Centrale

38400 Saint-Martin-d'Hères, FR

72 Inventor/es:

AYELA, FRÉDÉRIC y

COLOMBET, DAMIEN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 847 773 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

Procedimiento de exfoliación de partículas

Campo técnico

5 La invención se refiere a un procedimiento de exfoliación de partículas suspendidas en un fluido sometido a tensiones de cizallamiento y cavitación.

Estado de la técnica anterior

10 Un procedimiento de exfoliación de partículas, como las partículas de grafito, conocido en el estado de la técnica y descrito en la Patente de EE.UU. 2015/0239741 comprende la introducción de un fluido portador cargado con dichas partículas en un reactor de cavitación. El reactor de cavitación es, por ejemplo, el dispositivo descrito en el párrafo § [0058] y en las figuras 3a y 3b de la solicitud estadounidense 2015/0239741.

Según este conocido procedimiento del estado de la técnica, las burbujas de cavitación se forman tan pronto como el fluido portador cargado de partículas se introduce en el reactor de cavitación mientras está funcionando. La exfoliación de las partículas se desencadena entonces por una onda de choque generada por la implosión de las burbujas de cavitación.

15 Así, este conocido procedimiento del estado de la técnica, aplicado al grafito, hace posible la formación de partículas de grafeno con un espesor de, por ejemplo, entre 10 y 20 nm. Las partículas de grafeno se presentan en forma de micro hojas que comprenden un número reducido de planos mono-atómicos de carbono-grafito.

El grosor de dichas partículas de grafeno se mide en una dirección perpendicular a los planos mono-atómicos de carbono-grafito.

20 La publicación de Min Yi et al, "A fluid dynamics route for producing graphene and its analogues", J. Chin. Ciencia. Bull, 2014, 59, 1794, revela un procedimiento para producir grafeno y sus análogos por cavitación y cizallamiento en flujo turbulento de una suspensión que comprende grafito.

25 La solicitud de patente CN 102249222 también propone un procedimiento de exfoliación por generación de burbujas de cavitación. El procedimiento así propuesto comprende el flujo de un fluido cargado de partículas, adaptándose dicho flujo para generar burbujas de cavitación en dicho fluido cargado de partículas, de tal manera que la exfoliación de las partículas es causada por la acción de una onda de choque generada por la implosión de las partículas.

Sin embargo, los procedimientos relativos a la publicación de Min Yi *et al.* y las solicitudes US 2015/0239741 y CN 102249222 no son satisfactorios.

30 Esto se debe a que las tensiones causadas por la cavitación del fluido portador no permiten alcanzar la eficiencia requerida para este tipo de procedimiento.

Además, la distribución de tamaño de las partículas formadas por el procedimiento de exfoliación según el estado de la técnica es demasiado grande.

Además, los procedimientos conocidos del estado de la técnica no permiten ajustar el tamaño de las partículas formadas y, en particular, no permiten obtener tamaños grandes (por ejemplo, más de 1 μm).

35 Finalmente, tales procedimientos conocidos de la técnica anterior a menudo requieren grandes cantidades de fluido portador, excluyendo así el uso de fluidos tóxicos.

Uno de los propósitos de la invención es proponer un procedimiento de exfoliación con mayor eficiencia en comparación con los procedimientos conocidos del estado de la técnica.

Divulgación de la invención

40 El propósito de la invención se resuelve mediante un procedimiento de exfoliación de partículas, el procedimiento comprende el flujo de un fluido portador cargado de partículas a un primer caudal a través de una primera sección y luego a través de una segunda sección de un conducto, la primera sección y la segunda sección son contiguas, estando el primer caudal adaptado para generar tensiones de cizallamiento y burbujas de cavitación en el fluido portador cargado de partículas a medida que pasa a través de la primera sección del conducto, presentando la
45 segunda sección del conducto un diámetro hidráulico adaptado para causar una implosión de las burbujas de cavitación cuando el fluido portador cargado de partículas emerge de la primera sección y fluye hacia la segunda, de modo que se produce una exfoliación de las partículas bajo la acción combinada de tensiones de cizallamiento y una onda de choque generada por la implosión de las burbujas de cavitación, presentando la primera sección del conducto un diámetro hidráulico inferior a 300 μm , preferentemente inferior a 150 μm , incluso más preferentemente inferior a 90
50 μm , y el primer caudal se adapta de manera que el flujo del fluido portador cargado de partículas en la primera sección es laminar. Así, el procedimiento según la invención permite llevar a cabo la exfoliación de partículas suspendidas en

un fluido portador que fluye en el conducto imponiendo una presión en el flujo que es mucho más baja de lo que se conoce en el estado de la técnica. En efecto, para un diámetro hidráulico inferior a 300 μm , se puede prever ejercer una presión sobre el fluido portador fluyente de menos de 2 MPa, preferentemente menos de 1 MPa. Más particularmente, para un diámetro hidráulico inferior a 150 μm , una presión ejercida sobre el fluido portador de entre 0,6 y 0,8 MPa es suficiente para implementar el procedimiento según la invención.

Además, la primera sección, debido a su pequeño diámetro hidráulico, representa un volumen confinado, comparado con lo que se conoce del estado de la técnica. Este confinamiento impone entonces un mayor número de burbujas de cavitación, y de menor tamaño en comparación con el estado de la técnica. Así, la implosión de las burbujas de cavitación crea, debido al pequeño tamaño de estas burbujas, una onda de choque de menor intensidad en comparación con el estado de la técnica. Por consiguiente, dicha onda de choque permite ayudar a la exfoliación por cizallamiento, sin romper los planos exfoliados (los planos de grafeno por ejemplo). Así pues, es posible obtener partículas exfoliadas de mayor tamaño que las obtenidas mediante los procedimientos conocidos del estado de la técnica (por mayor tamaño entendemos mayor extensión según el plano de exfoliación). Esto mejora la calidad de las partículas exfoliadas. En consecuencia, se puede observar una mejora en la eficiencia del procedimiento. También puede ser ventajoso que la sección transversal de la primera sección tenga una forma alargada (por forma alargada nos referimos a una forma alargada y cónica). La forma alargada de la sección transversal puede definirse por su relación de aspecto. Así, la sección transversal puede tener una forma alargada con una relación de aspecto superior a 3. Sobre la base de esa relación de aspecto, es posible lograr un confinamiento en una sola dimensión y, por lo tanto, fabricar un gran número de primeras secciones en el mismo dispositivo o en la misma pieza. Contrariamente a lo que el experto en la materia podría haber previsto, el tratamiento de una mayor cantidad de partículas a exfoliar no implica necesariamente el aumento del volumen del conducto (aumento del tamaño).

Forma alargada significa una forma que se extiende en una dirección. En otras palabras, una primera dimensión de la forma es mayor que una segunda dimensión de dicha forma, siendo la primera dimensión perpendicular a la segunda dimensión.

Además, la reducción del diámetro hidráulico también permite aumentar las tensiones de cizallamiento que se ejercen en las partículas a exfoliar.

Además, el flujo laminar también permite aumentar la magnitud de las tensiones de cizallamiento (a diferencia del flujo esencialmente turbulento).

Finalmente, en un flujo laminar confinado, las tensiones de cizallamiento no sólo se localizan en las paredes de la primera sección, y por lo tanto se ejercen sobre una fracción mayor del fluido portador que la que se observa en el flujo turbulento. El flujo laminar permite, por lo tanto, un mejor rendimiento en comparación con los procedimientos conocidos del estado de la técnica.

Según un modo de realización, la primera sección de conductos tiene una sección transversal alargada con una relación de aspecto superior a 3.

Según un modo de realización, la presión impuesta en el fluido portador que fluye a través de la primera sección al primer caudal es ventajosamente inferior a 3 MPa, preferentemente inferior a 1 MPa, por ejemplo, entre 0,5 y 0,9 MPa, preferentemente entre 0,6 y 0,8 MPa.

Según un modo de realización alternativo, el primer caudal se adapta de manera que el flujo del fluido portador cargado con partículas en la primera sección es turbulento.

Según un modo de realización, el primer caudal se adapta de manera que las burbujas de cavitación formadas en el fluido portador cargado de partículas tengan un tamaño menor a 50 μm .

Según un modo de realización, el fluido portador tiene una viscosidad mayor o igual a 1 mPa.s, por ejemplo, el fluido portador comprende al menos uno de los elementos seleccionados de: agua, butanol, isopropanol, N-metil-2-pirrolidona (NMP), acetona, tolueno.

Así, el procedimiento según la invención permite el uso de fluidos portadores de mayor viscosidad, sin recurrir necesariamente a sistemas de bombeo más potentes para imponer un caudal a dicho fluido portador.

Además, se sabe que muchos fluidos portadores con una viscosidad superior a 1 mPa.s son tóxicos. En contraste con los procedimientos conocidos del estado de la técnica, el procedimiento de exfoliación según la presente invención requiere sólo cantidades muy pequeñas de fluido portador, allanando así el camino para el uso de fluidos portadores tóxicos.

De acuerdo con un modo de realización, las partículas incluyen al menos uno de los elementos seleccionados de: grafito, dicalcogenuros de metales de transición.

Según un modo de realización, el primer caudal es superior a 1 litro por hora.

Según un modo de realización, la sección transversal de la primera sección del conducto es circular, rectangular, triangular o trapezoidal.

Según un modo de realización, la primera sección tiene menos de 5 mm de largo.

Según un modo de realización, el fluido portador es suministrado con gas antes de fluir a través de la primera sección.

5 Así, el número de burbujas de cavitación aumenta en comparación con un fluido sin gas.

La invención también se refiere a un procedimiento de exfoliación de partículas, el procedimiento comprende el flujo de un fluido portador cargado de partículas a un primer caudal a través de una primera sección y luego a través de una segunda sección de un conducto, siendo la primera sección y la segunda sección contiguas, adaptándose el primer caudal para generar tensiones de cizallamiento y burbujas de cavitación en el fluido portador cargado de partículas a medida que pasa a través de la primera sección del conducto, presentando la segunda sección del conducto un diámetro hidráulico adaptado para causar una implosión de las burbujas de cavitación cuando el fluido portador cargado de partículas emerge de la primera sección y fluye hacia la segunda, de modo que se produce una exfoliación de las partículas bajo la acción combinada de tensiones de cizallamiento y una onda de choque generada por la implosión de las burbujas de cavitación, la primera sección del conducto tiene un diámetro hidráulico inferior a 300 μm , preferiblemente inferior a 150 μm , incluso más preferiblemente inferior a 90 μm , y en que el primer caudal se adapta de manera que el flujo del fluido portador cargado de partículas en la segunda sección es laminar.

La invención también se refiere a un dispositivo de exfoliación de partículas que tiene un conducto, el cual comprende una primera sección, y una segunda sección conectadas de manera estanca, de modo que un fluido pueda fluir de la primera sección a la segunda sección, teniendo la primera sección un primer diámetro hidráulico, y presentando la segunda sección un segundo diámetro hidráulico mayor que el primer diámetro hidráulico, siendo el primer diámetro hidráulico inferior a 300 μm , preferentemente inferior a 150 μm , incluso más preferentemente inferior a 90 μm , y la primera sección del conducto tiene una sección transversal alargada con una relación de aspecto mayor de 3.

De acuerdo con un modo de realización, se conecta una bomba o un sistema de aire comprimido al dispositivo, dicha bomba o sistema de aire comprimido se adapta para generar un flujo de un fluido de la primera sección a la segunda sección.

Breve descripción de los dibujos

Otras características y ventajas aparecerán en la siguiente descripción del procedimiento de exfoliación según la invención, dada como ejemplos no exhaustivos, con referencia a los dibujos anexos en los que:

- 30 • La figura 1 es una representación esquemática de un conducto 1 que comprende una primera sección 2 y una segunda sección 3 para llevar a cabo el procedimiento según la invención;
- La figura 2 es una representación de la disposición de los planos de carbono (P1, P2 y P3) en el grafito;
- La figura 3 es una ilustración de las tensiones de cizallamiento presentes cuando un fluido fluye a través de un conducto, la dirección y el sentido del flujo están simbolizados por la flecha F, la distribución de las velocidades de flujo del fluido en el conducto está ilustrada por las flechas V_i ;
- 35 • La figura 4 es un ejemplo de la aplicación del procedimiento de exfoliación según la invención;
- La figura 5a es una imagen de las partículas exfoliadas según el procedimiento de exfoliación de la presente invención (posiciones A, B y C), la imagen se ha obtenido mediante microscopía de fuerza atómica (MFA), mientras que la figura 5b representa el perfil de las partículas, en particular el eje vertical representa el espesor en nm, y el eje horizontal representa la extensión de las partículas en μm ;
- 40 • Las figuras 6a a 6c son imágenes de partículas exfoliadas según el procedimiento de exfoliación de la presente invención, las imágenes se han obtenido por microscopía electrónica de transmisión (MET);
- La figura 7 es una representación gráfica del número de partículas, exfoliadas por el procedimiento de exfoliación, (a lo largo del eje vertical) en función de su tamaño (a lo largo del eje horizontal en micrómetros).

Descripción detallada de los modos de realización específicos

45 Por lo tanto, con referencia a las figuras 1 y 2, se describe un procedimiento de exfoliación de partículas de acuerdo con un primer modo de realización.

Un procedimiento de exfoliación de partículas de acuerdo con la presente invención comprende el suministro de un fluido portador cargado de partículas.

El fluido portador puede tener una fracción en volumen de sólidos de menos del 5%. Por fracción en volumen de sólidos nos referimos al volumen de la fase sólida del volumen total de la suspensión.

El tamaño de las partículas puede estar comprendido entre 0,1 μm y 50 μm , por ejemplo, 5 μm .

5 Las partículas están adaptadas para ser exfoliadas cuando se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

Por partículas aptas para la exfoliación se entiende el desprendimiento de la superficie de las partículas por medio de hojas o láminas.

La exfoliación de las partículas puede ser generada aplicando a las partículas una energía superior a una energía predeterminada.

10 En general, las partículas susceptibles de exfoliación pueden comprender una estructura cristalográfica laminar, en particular, dichas partículas pueden comprender una pila de láminas que consisten en planos mono-atómicos. A este respecto, las partículas que comprenden una estructura cristalográfica laminar se exfolian en una dirección paralela a dichos planos mono-atómicos.

15 En el caso de partículas con estructura laminar, la energía predeterminada es la energía de unión entre las láminas. En particular, el orden de magnitud de la energía de unión entre dos planos de grafito es de 10 kJ/mol (esta energía también puede ser expresada para un átomo: 120 meV/átomo).

En este sentido, las partículas pueden incluir al menos un elemento seleccionado de: grafito, dicalcogenuros de metales de transición.

20 Sin embargo, el procedimiento según la invención no se limita a las partículas que tienen una estructura cristalográfica laminar.

El líquido portador puede incluir agua. Sin embargo, veremos, en la siguiente descripción de la invención, que es posible utilizar otros tipos de fluidos portadores.

25 El procedimiento de exfoliación según la invención comprende el flujo del fluido portador cargado con las partículas a exfoliar a través del conducto 1. El fluido portador fluye a través del conducto 1 en el sentido y dirección indicados por la flecha que se muestra en la figura 1.

El conducto 1 comprende al menos una primera sección 2 y una segunda sección 3.

La primera sección 2 puede tener una sección transversal circular o rectangular o triangular o trapezoidal, pero no se limita a las formas mencionadas.

30 La primera sección 2 puede tener una sección transversal alargada (alargada significa larga, cónica). La forma alargada de la sección transversal puede definirse por su relación de aspecto. Por ejemplo, la sección transversal puede tener una forma alargada con una relación de aspecto superior a 3 ("aspect ratio" según la terminología anglosajona). Sobre la base de esa relación de aspecto, es posible lograr un confinamiento en una sola dimensión y, por lo tanto, fabricar un gran número de primeras secciones en un mismo dispositivo o en la misma pieza.

35 La segunda Sección 3 puede tener una sección transversal circular o rectangular, o triangular o trapezoidal, pero no se limita a las formas mencionadas.

La primera sección 2 y la segunda sección 3 son contiguas y están conectadas de manera estanca, de modo que el fluido portador cargado de partículas fluye de la primera sección 2 a la segunda sección 3.

Antes de ser inyectado en la primera sección 2 del conducto 1, el fluido portador cargado de partículas puede estar en un depósito 6 conectado a la primera sección 2.

40 El fluido portador cargado de partículas fluye a un primer caudal. El primer caudal puede, por ejemplo, ser impuesto por un sistema de bombeo 5 (o una bomba) o un sistema de aire comprimido. El sistema de bombeo o dicho sistema de aire comprimido puede conectarse al depósito 6 de tal manera que el fluido portador cargado de partículas sea empujado a la primera sección 2.

45 También, según la invención, el primer caudal y el diámetro hidráulico de la primera sección 2 se adaptan para que se generen tensiones de cizallamiento y cavitación en el fluido portador durante su paso por dicha primera sección 2.

50 A este respecto, como se muestra en la figura 3, se describe la aparición de tensiones de cizallamiento en el contexto de un flujo llamado "flujo laminar". Se entiende que las tensiones de cizallamiento también se producen en un flujo turbulento (flujo turbulento significa un flujo que no es laminar). Con referencia a la figura 3, tan pronto como un fluido portador fluye, según el sentido y la dirección de la flecha F, en un conducto 4 que se extiende a lo largo de un eje XX', se puede observar una variación espacial de la velocidad de dicho fluido portador (la distribución de las

velocidades de flujo del fluido portador en el conducto 4 se ilustra en la figura 3 mediante las flechas V_i). Así, el flujo de un fluido portador en un conducto 4, por ejemplo de forma tubular, tendrá un mayor velocidad de flujo en el centro del conducto 4 (posición A) que a nivel de la pared de dicho conducto 4 (posición B). Decimos que se produce un cizallamiento. Más precisamente, la velocidad del fluido portador en el centro del conducto 4 es máxima, mientras que es cero a nivel de las paredes de dicho conducto 4. Así, tan pronto como el fluido portador se carga de partículas, las tensiones de cizallamiento generadas durante el flujo del fluido portador se ejercen sobre las partículas. La magnitud de las tensiones de cizallamiento depende de la viscosidad del fluido portador, su caudal, la sección de paso (siendo la sección de paso la sección transversal del conducto 4) y la altura característica del flujo (altura H mostrada en la figura 3).

Además, el diámetro hidráulico de la segunda sección 3 del conducto 1 está adaptado para causar la implosión de las burbujas de cavitación formadas en el fluido a su paso por la primera sección 2 del conducto 1. Es decir, tan pronto como las burbujas de cavitación formadas en la primera sección 2 del conducto 1 entran en la segunda sección 3 del conducto 1, se produce un repentino aumento de la presión (debido a la ralentización del flujo de fluido portador en la segunda sección 3), causando así la implosión de las burbujas de cavitación. Esta implosión va acompañada de una onda de choque que se propaga en el conducto, y más particularmente en la segunda sección 3. El diámetro hidráulico de la segunda sección 3 puede ser mayor que el diámetro hidráulico de la primera sección 2.

El diámetro hidráulico se define como cuatro veces el área de la sección transversal de un conducto 1 dividido por el perímetro de la sección transversal mojado por el fluido. La sección transversal de un conducto 1 está definida por la intersección de un plano con dicho conducto 1, estando el plano dispuesto en una dirección perpendicular al flujo de un fluido a través de dicho conducto 1 (o el eje de elongación del conducto). Así, el diámetro hidráulico de un tubo de sección circular corresponde al diámetro de dicha sección circular.

Cuando el fluido cargado con partículas fluye, las tensiones tangenciales (las tensiones tangenciales se definen como el producto de la viscosidad del fluido portador y la tasa de cizallamiento) generadas en la primera sección 2 del conducto 1 se ejercen sobre las partículas, de manera que se puede observar la exfoliación de las partículas (la intensidad de las tensiones tangenciales puede ser de hasta 1000 N.m^{-2}). Se observa que la magnitud de las tensiones de cizallamiento ejercidas sobre las partículas es una función del gradiente de velocidad del fluido portador que fluye en una dirección perpendicular a su flujo (es decir, perpendicular a la flecha mostrada en la figura 1).

Así, para un cizallamiento mayor de 10^{+5} s^{-1} , es posible exfoliar partículas de grafito y así formar partículas de grafeno con un espesor menor a 20 nm, ventajosamente las partículas de grafeno obtenidas por el procedimiento según la invención son hojas de espesor mono-atómico.

La implosión de las burbujas de cavitación en la segunda sección 3 del conducto 1 genera una tensión adicional en las partículas. La implosión de las burbujas de cavitación causa una onda de choque, que se propaga a través del conducto 1 y acentúa la exfoliación de las partículas iniciada por las tensiones de cizallamiento en la primera sección 2 del conducto 1. Así, a medida que las partículas pasan a través del conducto 1, están sometidas a una combinación de tensiones debidas al cizallamiento y tensiones generadas por la onda de choque.

Además, la primera sección 2, debido a su pequeño diámetro hidráulico, representa un volumen confinado comparado con lo que se conoce en el estado de la técnica. Este confinamiento impone entonces un mayor número de burbujas de cavitación, y de menor tamaño en comparación con el estado de la técnica. Así, la implosión de cada burbuja de cavitación crea, debido al pequeño tamaño de la burbuja, una onda de choque de menor intensidad en comparación con el estado de la técnica. Por consiguiente, esta onda de choque permite ayudar a la exfoliación por cizallamiento, sin romper los planos exfoliados (los planos de grafeno por ejemplo). Así pues, es posible obtener partículas exfoliadas de mayor tamaño que las obtenidas mediante los procedimientos conocidos del estado de la técnica (por mayor tamaño entendemos mayor extensión según el plano de exfoliación). Esto mejora la calidad de las partículas exfoliadas.

La implosión de las burbujas de cavitación permite mejorar así la eficiencia del procedimiento de exfoliación. Asociamos la eficiencia del procedimiento de exfoliación con la cantidad de partículas exfoliadas (por ejemplo, del grafeno) en función de la cantidad de partículas (por ejemplo, de grafito) sobre las que se aplica el procedimiento.

Por cantidad de partículas, nos referimos a la masa.

Según la invención, el diámetro hidráulico de la primera sección 2 es inferior a 300 μm , preferentemente inferior a 150 μm , incluso más preferentemente inferior a 90 μm .

Por ejemplo, la primera sección 2 del conducto 1 puede ser un tubo con un diámetro de 80 μm . En otro ejemplo, la primera sección 2 puede tener una sección transversal rectangular de 100 μm de alto y 80 μm de ancho (el diámetro hidráulico en este caso es de 89 μm). En otro ejemplo, la primera sección 2 puede tener una sección trapezoidal, con una base grande de 1000 μm , una base pequeña de 790 μm , y lados de 64 μm (que corresponden a un diámetro hidráulico de 108 μm , y una relación de aspecto de 19).

Para tal diámetro hidráulico de la primera sección 2 del conducto 1, la presión a aplicar al fluido portador para generar las tensiones de cizallamiento y la cavitación en dicha primera sección 2 puede ser inferior a 3 MPa, preferentemente

inferior a 1 MPa, por ejemplo entre 0,5 y 0,9 MPa, preferentemente entre 0,6 y 0,8 MPa. Así, para tales presiones, no es necesario implementar complicados sistemas de bombeo que son costosos de mantener.

Por ejemplo, una bomba con una potencia inferior a 5 kW, y que permite una presión inferior a 3,5 MPa, puede permitir que el procedimiento de exfoliación se lleve a cabo de acuerdo con la invención.

- 5 Además, un diámetro hidráulico de la primera sección 2 inferior a 300 μm , preferiblemente inferior a 150 μm , hace que el efecto combinado de las tensiones de cizallamiento y la onda de choque asociada a la implosión de las burbujas de cavitación sea más eficaz que los procedimientos conocidos del estado de la técnica.

- 10 De hecho, la primera sección 2 del conducto 1 es un entorno más confinado que el descrito en el documento CN 102249222. Además, contrariamente a la presente invención, el dispositivo descrito en el documento CN 102249222 no permite realizar el flujo laminar.

Particularmente ventajoso es que el fluido portador tenga una viscosidad mayor a 1 mPa.s, por ejemplo, el fluido portador comprende al menos uno de los elementos seleccionados de: agua, una mezcla de agua e isopropanol.

Además, dada la pequeña cantidad de fluido portador para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden utilizar fluidos portadores tóxicos, como por ejemplo: tolueno, acetona, N - Metilo - 2 - pirolidona (NMP).

- 15 Particularmente ventajoso, el flujo del fluido portador en la primera sección 2 puede ser laminar. Por flujo laminar, nos referimos a un flujo en el que las capas de fluido se "deslizan" unas con respecto a otras, con la velocidad de cada una disminuyendo desde el centro de la canalización hasta las paredes, sin que haya ninguna mezcla de materia entre las capas. Así pues, el uso del flujo laminar combinado con una tasa de cizallamiento muy elevada permite aumentar significativamente las tensiones de cizallamiento y, por lo tanto, mejorar el rendimiento del procedimiento. Este conjunto de condiciones, en una primera sección 2 con un diámetro hidráulico inferior a 90 μm , puede implementarse imponiendo, con un sistema de bombeo, una presión típicamente comprendida entre 0,5 y 1,5 MPa dependiendo de la viscosidad del fluido en cuestión.

- 20 La invención también se refiere a un segundo modo de realización que esencialmente reproduce las características del primer modo de realización descrito anteriormente. En este segundo modo de realización, el flujo en la segunda sección es laminar, pero no es necesariamente laminar en la primera sección.

- 25 El procedimiento según la invención permite prever la integración de los conductos 1 en las piezas ("Chip" según la terminología anglosajona). El dispositivo para implementar el procedimiento de exfoliación según la invención no es muy voluminoso. Además, dicho dispositivo puede fabricarse mediante técnicas de micro-fabricación bien conocidas por el experto en la materia y muy difundidas en las salas destinadas a la fabricación de dispositivos micro-electrónicos o MEMS. El control en la pieza de la temperatura del conducto 1 permite aumentar fácilmente el valor de la presión de saturación del fluido portador, es decir, la intensidad de la cavitación. El resultado es un aumento de la eficiencia de la deslaminación, con un dispositivo que ahorra espacio y que puede integrarse en una línea de producción o sala limpia. Las técnicas de micro-fabricación permiten la producción de micro-reactores (una pluralidad de conductos 1) dispuestos en paralelo, siendo el conjunto capaz de procesar una cantidad significativa de fluido portador.

- 35 El aumento del rendimiento también permitirá tratar menos fluido portador y, por ejemplo, trabajar con suspensiones dispersas en un líquido más viscoso que el agua para aumentar la tensión tangencial a la que están sometidas las partículas.

En la figura 4 se muestra un ejemplo de la aplicación de la invención. El conducto está formado en un sustrato de silicio mediante técnicas de grabado.

- 40 La primera sección 2 tiene 50 μm de ancho y 150 μm de profundidad (lo que corresponde a un diámetro hidráulico de 75 μm).

La segunda sección 3 tiene 500 μm de ancho y 150 μm de alto.

El medio portador comprende agua.

Se utiliza una bomba o un sistema de aire comprimido para generar un caudal de fluido portador de 1 litro por hora.

- 45 Utilizando el procedimiento según el ejemplo de la figura 4, se puede lograr una eficiencia de un pequeño porcentaje.

La presente invención ha sido implementada para la exfoliación de partículas de grafito con un tamaño nominal de 20 μm en solución acuosa.

La concentración de partículas era de 10mg/ml.

La solución acuosa también incluía colato de sodio como surfactante en una concentración de 0.2 mg/ml.

- 50 La solución fue luego procesada por un dispositivo como se ha descrito anteriormente.

En este ejemplo en particular, la primera sección 2 y la segunda sección 3 tenían un diámetro hidráulico de 230 μm y 540 μm , respectivamente.

La presión impuesta en el fluido portador que fluye según el primer caudal en la primera sección fue de 0,4 MPa.

5 Después de 174 horas de tratamiento, considerando que 6 minutos de tratamiento corresponden a un ciclo, la solución fue centrifugada para separar las partículas exfoliadas del fluido portador.

La figura 5a es una imagen de partículas exfoliadas (posiciones A, B y C) obtenida por microscopía de fuerza atómica (MFA), mientras que la gráfica 5b representa un perfil de dichas partículas. Las partículas exfoliadas A, B y C tienen un grosor inferior a 10 nm, y una extensión comprendida entre 500 nm y 1 μm .

10 Las figuras 6a a 6c son imágenes, obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET), de partículas exfoliadas. Las imágenes obtenidas mediante esta técnica permiten realizar un análisis estadístico de las partículas exfoliadas y, en particular, establecer una distribución de tamaño (extensión) de dichas partículas.

Por lo tanto, la Figura 7 es una representación gráfica del número de partículas (a lo largo del eje vertical) en función de su tamaño (a lo largo del eje horizontal en μm).

15 Se observa muy claramente en este gráfico que las partículas con un tamaño entre 0,5 μm y 1 μm están predominantemente presentes.

Los resultados experimentales así obtenidos permiten concluir sobre la eficacia del procedimiento de exfoliación según la presente invención y, en particular, sobre la posibilidad de obtener partículas exfoliadas con una distribución de tamaño homogénea.

20 La invención también se refiere a un dispositivo de exfoliación de partículas que comprende un conducto 1, el conducto 1 comprende una primera sección 2, y una segunda sección 3 conectadas de forma estanca, de manera que un fluido pueda fluir desde la primera sección 2 a la segunda sección 3, presentando la primera sección 2 un primer diámetro hidráulico, y presentando la segunda sección 3 un segundo diámetro hidráulico mayor que el primer diámetro hidráulico, siendo el primer diámetro hidráulico inferior a 150 nm, preferentemente inferior a 90 μm , incluso más preferentemente inferior a 80 μm .

25 Dicho conducto 1 puede obtenerse, entre otras, mediante técnicas de micro-fabricación que incluyen:

- proporcionar un sustrato de silicio (por ejemplo, un sustrato de silicio nitrurado, es decir, que comprende una capa de nitruro de silicio en su superficie), o un sustrato de silicio sobre aislante (dicho sustrato comprende una capa de silicio de 150 μm (o 300 μm) de espesor),
- la definición de un patrón que representa el conducto 1 mediante técnicas de fotolitografía,
- 30 • el grabado en seco (con plasma) o en líquido (con KOH o TMAH) del patrón definido en el paso de la fotolitografía, para crear una cavidad en la capa de silicio, estando dicha cavidad destinada a formar el conducto 1,
- la unión mediante sellado anódico de un sustrato de borosilicato (por ejemplo, un sustrato de PYREX conocido como Corning 7740 de la empresa Corning, el sustrato de PYREX puede perforarse previamente para asegurar el flujo del fluido portador) a la capa de silicio para cerrar la cavidad y formar el conducto 1.

35 Una bomba 5 puede ser conectada al conducto 1, estando dicha bomba 5 adaptada para generar un flujo de fluido de la primera sección 2 a la segunda sección 3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de exfoliación de partículas, que consiste en hacer fluir un fluido portador cargado de partículas a un primer caudal a través de una primera sección (2) y luego a través de una segunda sección de un conducto (1), siendo la primera sección (2) y la segunda sección contiguas, adaptándose el primer caudal para generar tensiones de cizallamiento y burbujas de cavitación en el fluido portador cargado de partículas al pasar por la primera sección (2) del conducto (1), presentando la segunda sección (3) del conducto (1) un diámetro hidráulico adaptado para causar la implosión de las burbujas de cavitación al emerger el fluido portador cargado de partículas de la primera sección (2) y fluir a la segunda sección (3), de modo que la exfoliación de las partículas se produce bajo la acción combinada de tensiones de cizallamiento y una onda de choque generada por la implosión de burbujas de cavitación,
5
- 10 estando el procedimiento **caracterizado porque** la primera sección (2) del conducto (1) tiene un diámetro hidráulico de menos de 300 μm , preferentemente menos de 150 μm , incluso más preferentemente menos de 90 μm , y **porque** el primer caudal se adapta de modo que el flujo del fluido portador cargado de partículas en la primera sección (2) sea laminar.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la primera sección de conductos (2) tiene una sección transversal alargada con una relación de aspecto superior a 3.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el primer caudal se adapta de manera que las burbujas de cavitación formadas en el fluido portador cargado de partículas tienen un tamaño inferior a 50 μm .
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el fluido portador tiene una viscosidad superior a 1 mPa.s, por ejemplo, el fluido portador comprende al menos uno de los elementos seleccionados de: agua, una mezcla de agua e isopropanol, NMP, acetona, tolueno.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas comprenden al menos uno de los elementos seleccionados de: grafito, dicalcogenuros de metales de transición.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el primer caudal es superior a 1 litro por hora.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la sección transversal de la primera sección (2) del conducto (1) es circular o rectangular, o triangular, o trapezoidal.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la primera sección (2) tiene una longitud inferior a 5 mm.
- 30 9. Dispositivo de exfoliación de partículas que comprende un conducto (1), comprendiendo el conducto (1) una primera sección (2), y una segunda sección (3) conectada de forma estanca para que un fluido pueda fluir de la primera sección (2) a la segunda sección (3), teniendo la primera sección (2) un primer diámetro hidráulico, y teniendo la segunda sección (3) un segundo diámetro hidráulico mayor que el primer diámetro hidráulico, siendo el primer diámetro hidráulico menor de 300 μm , preferentemente menor de 150 μm , incluso más preferentemente menor de 90 μm , y la primera sección de conductos (2) tiene una sección transversal alargada con una relación de aspecto mayor de 3.
- 35 10. Dispositivo según la reivindicación 9, en el que una bomba (5) está conectada al dispositivo, estando dicha bomba (5) adaptada para generar un flujo de un fluido desde la primera sección (2) a la segunda (3).

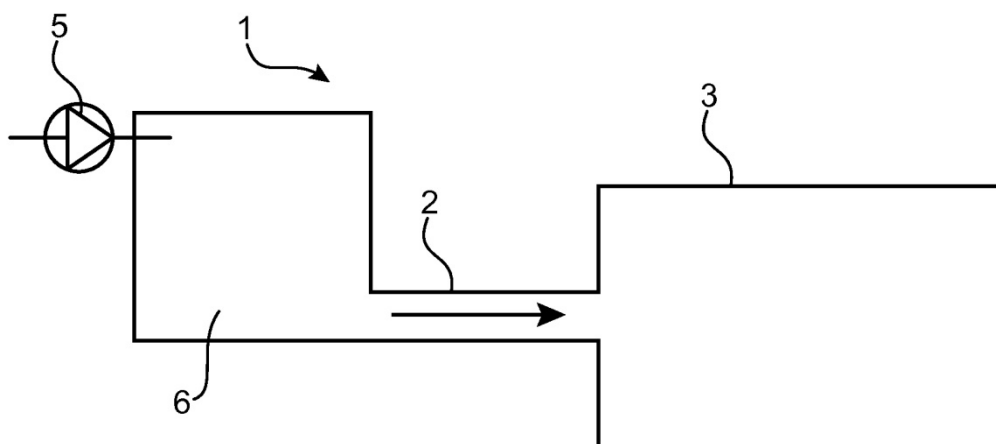


FIG.1

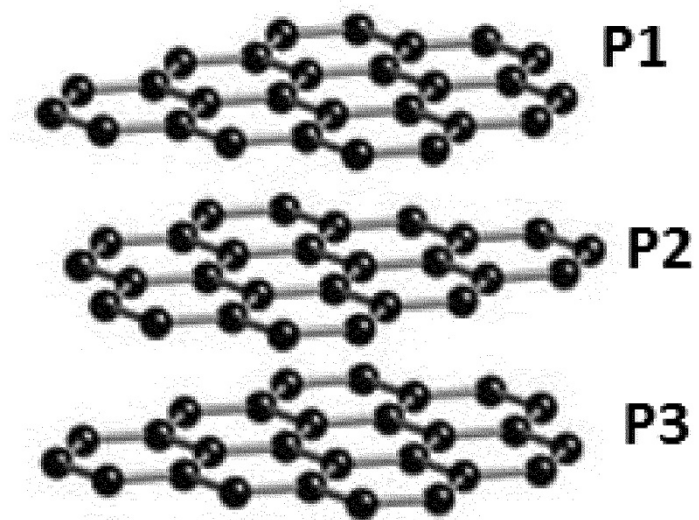


FIG.2

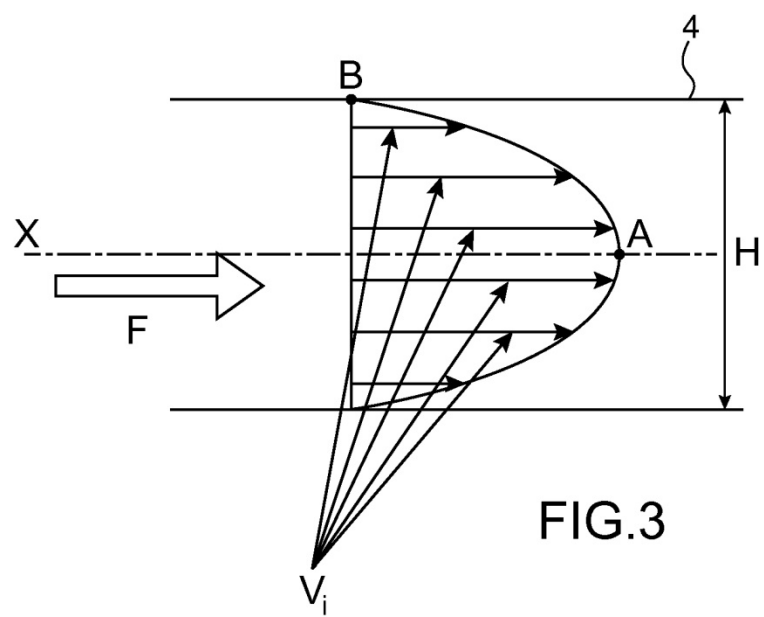


FIG.3

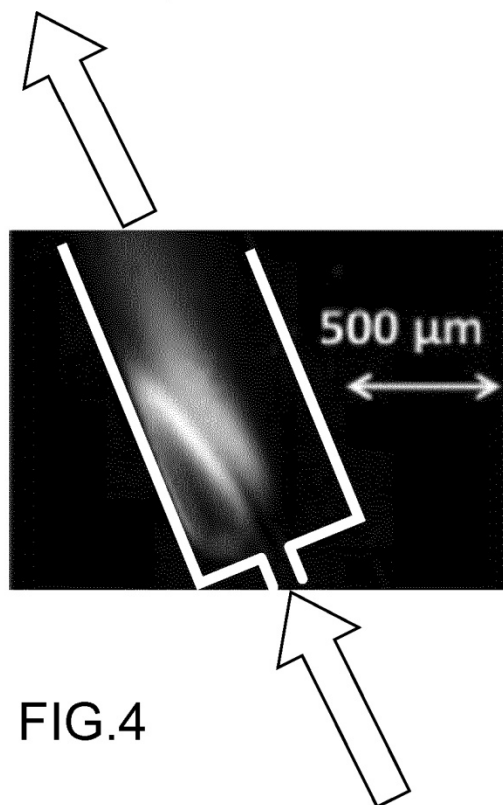


FIG.4

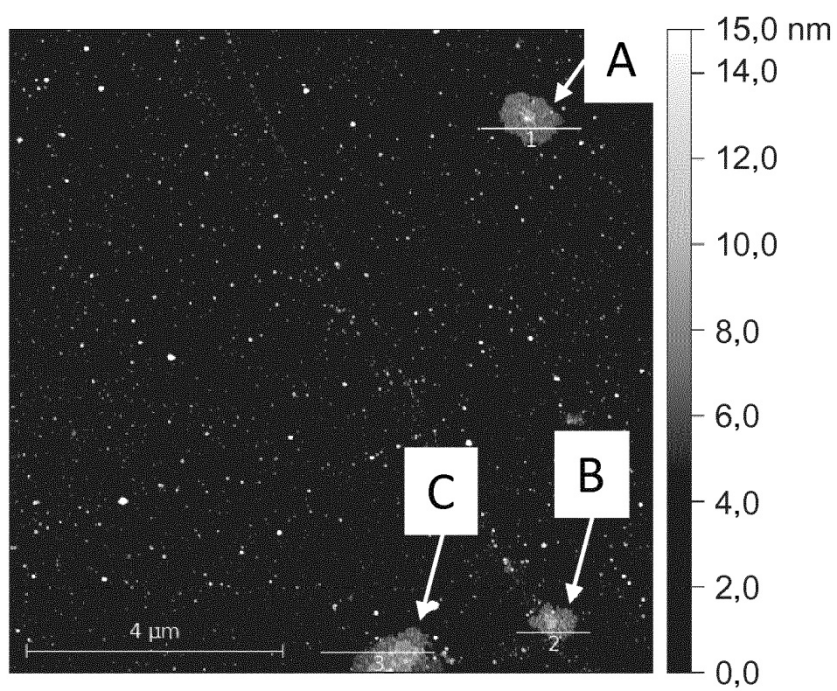


FIG.5a

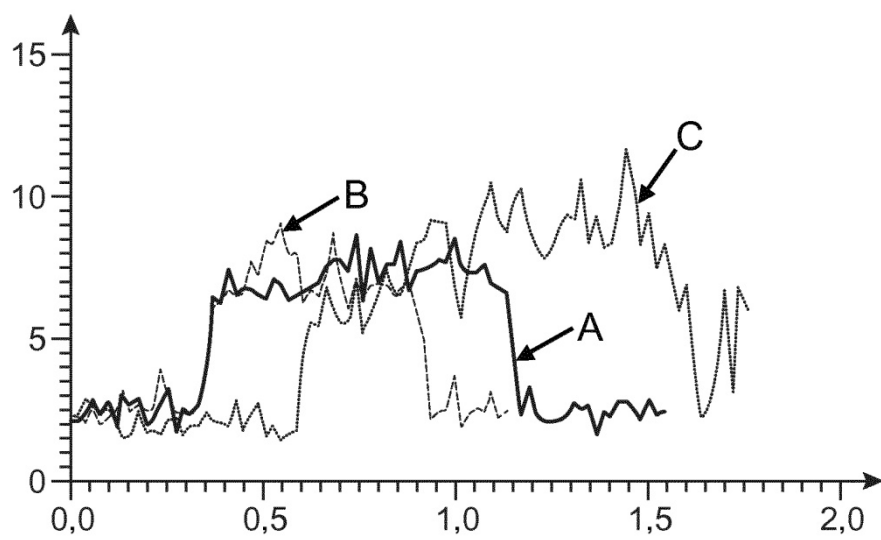


FIG.5b

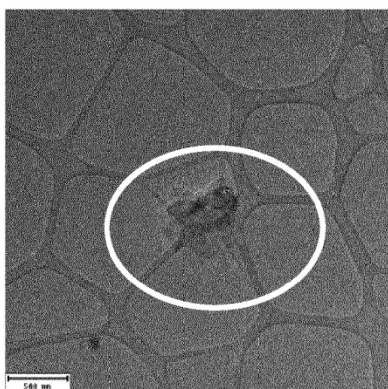


FIG.6a

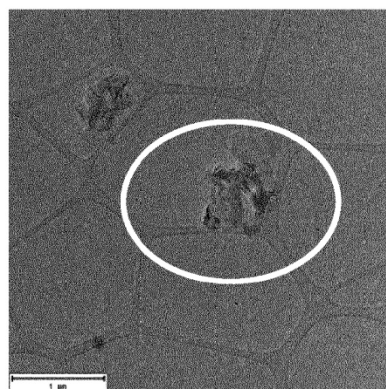


FIG.6b

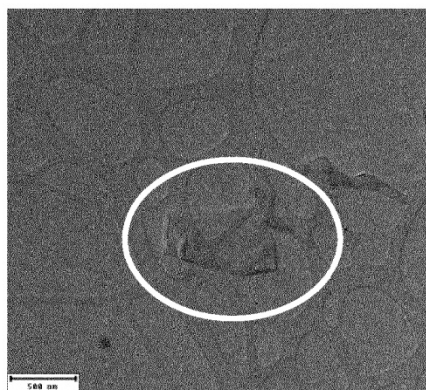


FIG.6c

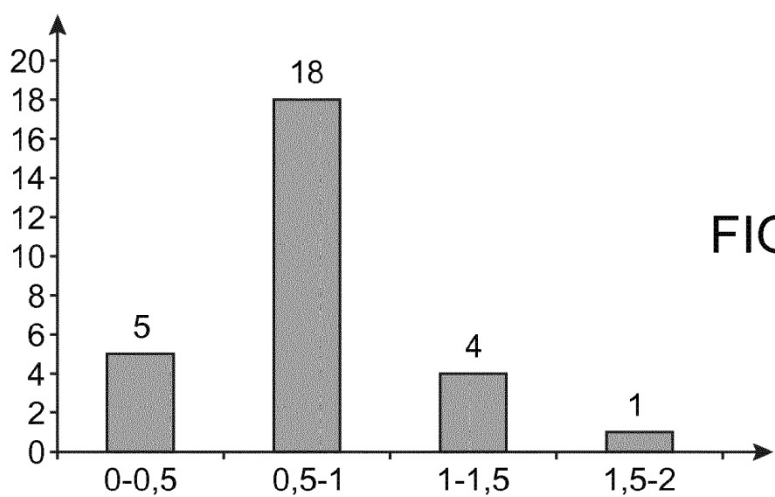


FIG.7