

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 305**

51 Int. Cl.:

C01B 32/19 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2015 PCT/EP2015/063397**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193267**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2015 E 15732564 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.04.2021 EP 3157864**

54 Título: **Proceso continuo para la preparación de nanoplaquetas inmaculadas de grafeno**

30 Prioridad:

20.06.2014 IT MI20141124

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

10.11.2021

73 Titular/es:

**DIRECTA PLUS S.P.A. (100.0%)
Via Cavour 2, C/o Comonext Science Park
22074 Lommazzo (CO), IT**

72 Inventor/es:

**CESAREO, GIULIO;
PARRINI, MARIA RICCARDO y
RIZZI, LAURA GIORGIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 875 305 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 continuo para la preparación de nanoplaquetas inmaculadas de grafeno

5 La presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de nanoplaquetas inmaculadas de grafeno.

El grafeno es un material formado por una capa atómica individual de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Éstos están dispuestos en estructuras empaquetadas de panel hexagonal que forman los elementos estructurales fundamentales de grafito, de nanotubos de carbono y de fulerenos.

10 El grafeno es un material con propiedades únicas: es un semiconductor con brecha de banda cero con elevada movilidad de carga (hasta $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), muy alta fortaleza mecánica (fuerza de tracción $\sim 40 \text{ N/m}$, módulo de Young 1.0 TPa), conductividad térmica excepcional ($\sim 5000 \text{ W/km}$) y elevada capacidad de transporte de carga eléctrica ($\sim 1.2 \text{ mA}/\mu\text{m}$). Estas propiedades permiten que el grafeno sea usado para aplicaciones en segmentos de mercado que requieren el uso de materiales avanzados. Por ello, los materiales a base de grafeno son estudiados desde un punto de vista científico e industrial, para aplicaciones en mercados tales como electrónica, fotovoltaicos, baterías, sensores, optoelectrónica y nanocompuestos.

20 El término "nanoplaqueta" de grafeno es entendido como una partícula sustancialmente plana de grafeno, con un espesor (z) en el orden de nanómetros, típicamente menor de 100 nm , y tamaños laterales (x, y) mayores que el espesor.

25 La literatura científica y de patentes describe diferentes métodos para la preparación de grafeno, tales como la deposición química de vapor, crecimiento epitaxial, exfoliación química y reducción química de la forma oxidada de óxido de grafeno (GO).

30 El Solicitante Directa Plus S.p.A. es el titular de la patente europea EP 2 038 209 B1, que describe y reivindica, entre otras cosas, un método para la producción de estructuras que comprenden capas de grafeno, obtenidas mediante intercalación y subsiguiente expansión/exfoliación de grafito. El documento US 2011/0017585 A1 describe la producción de nanoplaquetas de grafeno (NGPs,) por medio de aplicación de ultrasonido a grafito natural puro disperso en un líquido, en ausencia de tensioactivos. El líquido usado tiene que poseer una baja tensión superficial, para asegurar elevada humectabilidad del grafeno. Mediante el estudio de la tensión superficial de muchos solventes se ha encontrado que el espesor de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas depende del ángulo de contacto con el líquido, definido "solvente". Todos los solventes usados fueron solventes orgánicos. Los solventes usados en los ejemplos fueron n-heptano, glicerol y benceno. La descripción indica la posibilidad de obtener dispersiones que tienen una concentración de material de partida (grafito) mayor de 0.1 mg/ml , generalmente mayor de 1 mg/ml , más frecuentemente mayor de 10 mg/ml (1% en peso). Los ejemplos se refieren a dispersiones que tienen concentraciones de 0.5% en peso.

40 El documento US 2008/0279756 A1 describe un método para la producción de grafito exfoliado, grafito flexible y nanoplaquetas de grafeno (NGPs). El método comprende la dispersión de partículas de grafito o de óxido de grafito, en agua seguido por tratamiento con ultrasonido, en un nivel de energía suficiente para generar plaquetas de dimensión nanométrica. La descripción (párrafo [0042]) se refiere a partículas con tamaños laterales menores de 100 nm . El Ejemplo 5 describe el tratamiento con ultrasonido de una dispersión acuosa de NGPs a 2% en peso, en presencia de un tensioactivo, pero no indica las dimensiones de las NGPs obtenidas. No se describen dispersiones con concentración de grafeno mayor a 2% .

50 El documento US 2011/0300056 del mismo Solicitante describe la producción de nanoestructuras mediante un tratamiento de intercalación y exfoliación de grafito, a elevada temperatura en un ambiente de plasma inerte. El grafito exfoliado puede pasar directamente a un medio líquido adecuado para el uso final del grafito exfoliado.

55 El documento WO 2009/106507 describe la preparación de nanoplaquetas de grafito, con un proceso que comprende la expansión térmica en plasma de grafito intercalado, seguida por un paso de exfoliación llevado a cabo por medio de aplicación de ultrasonido, molienda en húmedo o cavitación controlada. El grafito expandido puede estar en la forma de dispersión acuosa y en ese caso se requiere la presencia de un tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo no iónico, para dar compatibilidad al grafito con el agua. Todas las técnicas de exfoliación descritas, es decir aplicación de ultrasonido, molienda en húmedo y cavitación controlada, requieren la presencia de un tensioactivo. Los ejemplos ilustran dispersiones acuosas de grafito con una relación de grafito/tensioactivo de 1:1. Las dispersiones del grafito expandido en solventes orgánicos requieren también la presencia de un tensioactivo. La exfoliación del grafito expandido con el método de molienda en húmedo es llevada a cabo con un molino de perlas.

60 El documento US 2002/0054995A1 describe nanoestructuras gráficas de plaqueta, obtenidas mediante tratamiento de grafito estándar en un molino de alta presión. El grafito estándar puede ser tratado en estado seco o húmedo. En el caso del tratamiento húmedo, puede usarse agua como el medio líquido dispersión, pero el líquido preferido tiene un punto de ebullición bajo (por ejemplo, 50°C), tal como un perfluorocarbono.

65

Panagiotou, T; Bernard, J.M.; Mesite, S.V.; NSTI-Nanotech 2008, www.nsti.org, ISBN 978-1-4200-8503-7 Vol. 1, pp. 39-42, describen la desaglomeración y la dispersión de nanotubos de carbono (CNT) usando un procesador de fluido con elevado cizallamiento, para tratamiento fluido, nombrado como el Microfluidizer® por Microfluidics Corp. (EEUU). También se describe la dispersión de CNT en agua, pero a muy baja concentración (1 %).

Azoubel, S; Magdassi, S; CARBON 48 (2010); pp. 3346-3352, describen la formación de dispersiones de CNT usando homogenización a elevada presión con el aparato Microfluidizer® de Microfluidics Corp. (EEUU). Antes del tratamiento de homogenización a alta presión, se preparan dispersiones acuosas del CNT a muy baja concentración (0.1 %) en presencia de un tensioactivo no iónico (Triton X-100^{MR}) en un homogeneizador del tipo Ultra-Turrax®.

El documento US 2014/0106153 A1 divulga un método para la fabricación de plaqueta de grafeno, que comprende: a) suministro de un grafeno altamente grafitizado; y b) aplicación de una fuerza de cizallamiento sobre el grafeno altamente grafitizado para separarlo en una pluralidad de plaquetas de grafeno. El lado lateral de estas plaquetas es más bien grande, es decir 10-500 μm . Puede requerirse un pretratamiento para hinchar el grafeno altamente grafitizado. El método de pretratamiento es seleccionado de entre los siguientes métodos: explosión, exfoliación química, aplicación de ultrasonido, molienda con bolas.

Tölle F.J. et al, "Emulsifier-Free Graphene Dispersions with High Graphene Content for Printed Electronics and Freestanding Graphene Films" Adv. Funct. Mater. 2012, 22, 1136-1144, describen dispersiones de óxido de grafeno (GO) en agua, con un contenido de oxígeno de 4 a 16 % en peso. Sin embargo, cuando el contenido de oxígeno fue de 4 % en peso o menos, los intentos para dispersar en agua el GO reducido térmicamente, fallaron. El documento US 2013/0264041 A1 divulga un sistema de manejo térmico que contiene una película integrada de grafeno, para dispositivos electrónicos. El grafeno inmaculado y óxido de grafeno (GO) son preparados mediante un proceso que incluye la expansión de un grafito intercalado (IG) a una temperatura de 800 a 1050 °C, durante un tiempo de 15 segundos a 2 minutos. Cuando se prepara grafeno inmaculado (Ejemplo 3), se muelen las hojuelas grafito y luego se las somete a aplicación de ultrasonido. Se forma una dispersión en agua, que contiene 5 g de grafito en 1,000 ml de agua y 0.1 % en peso de un agente dispersante. Así, la cantidad de agente dispersante es 1 g por 5 g de grafito, es decir 20 % en peso sobre el contenido de grafito y sobre el grafeno inmaculado resultante. El documento WO 2014/135455 describe dispersiones de 5-50 % en peso de nanopartículas de grafeno en agua, en las que la relación C/O es $\geq 100:1$; por lo menos 90 % de las nanopartículas tiene un tamaño lateral (x, y) de 10 a 10,000 nm y un espesor (z) de 0,34 a 30 nm, en presencia de un tensioactivo en una cantidad de 1 a 20 % en peso respecto al peso de grafeno.

Los métodos de la técnica anterior para la producción de nanoestructuras de grafeno, incluyendo nanoplaquetas de grafeno, tienen varias limitaciones, tales como la obtención de nanoplaquetas de grafeno con bajos rendimientos y/o con elevado consumo de energía, o con tamaño demasiado grande. También, varios métodos de técnica previa producen óxido de grafeno opuesto al grafeno inmaculado. Las dispersiones acuosas de óxido de grafeno se forman más fácilmente que las dispersiones acuosas de grafeno inmaculado, pero se obtienen las mejores propiedades de grafeno cuando la cantidad de óxido de grafeno es mínima.

Por ejemplo, debido a la naturaleza hidrófoba de grafeno, se evita el uso de agua como medio líquido de proceso, y se usan solventes orgánicos; estos son costosos y presentan problemas, desde el punto de vista de seguridad y desde un punto de vista ambiental. Sin embargo, cuando se usa agua como el medio de dispersión, se requiere la presencia de un tensioactivo, con objeto de garantizar la dispersión de las partículas en el agua y la estabilidad de la dispersión así obtenida. Sin embargo, se depositan el tensioactivo, o parte del mismo, sobre las nanoestructuras o nanoplaquetas de grafeno, haciéndolas menos puras y reduciendo su conductividad eléctrica. Por ello, se compromete una de las propiedades más interesantes del grafeno.

Además, los procesos de la técnica anterior usan dispersiones de grafeno muy diluidas, lo cual es inconveniente para la obtención de un producto final seco o producto final en la forma de dispersión concentrada, dado que tienen que tratarse los volúmenes grandes de dispersión diluida obtenida del proceso de producción. En efecto, la mayoría de aplicaciones industriales de grafeno mencionadas anteriormente, descansan en la disponibilidad de grafeno, preferiblemente en una forma que está concentrada, de fácil uso, relativamente barata y segura desde un punto de vista de salud y ambiental.

Los procesos de la técnica anterior se caracterizan también por bajos rendimientos y/o por elevado consumo de energía.

Por ello, es un objeto de la presente invención el suministro de un proceso continuo para la preparación de grafeno inmaculado, es decir, con una muy alta relación C/O, presencia mínima de defectos reticulares (detectados usando espectroscopía Raman) y mínima presencia o ausencia de sustancias extrañas, incluyendo tensioactivos.

Otro objeto de la invención es el suministro de un proceso que permita obtener nanoplaquetas de grafeno con tamaños muy pequeños y con una relación de aspecto muy elevada.

Un objetivo adicional de la invención es suministrar un proceso que permita obtener nanoplaquetas de grafeno en la forma de una dispersión relativamente concentrada, producida con un medio líquido que está fácilmente disponible, barata y muy segura desde un punto de vista de salud y ambiental.

- 5 Un objetivo más de la invención es el suministro de un proceso para la preparación de nanoplaquetas de grafeno inmaculado, con bajo consumo de energía y limitados inversión y costes de manejo.

10 Lo mencionado anteriormente y otros objetivos y ventajas de la invención son logrados con un proceso para la producción de nanoplaquetas de grafeno inmaculado, que tienen una relación C/O $\geq 100:1$, comprendiendo la expansión de hojuelas de grafito intercalado que tienen una relación C/O $\geq 100:1$ y un tamaño lateral $\leq 500 \mu\text{m}$, mediante exposición de estas hojuelas a una temperatura de 1300 a 12000°C por un tiempo de menos de 2 segundos, caracterizado porque:

- 15 a) el grafito expandido así obtenido es dispersado en agua justo después de su formación, en ausencia de un tensioactivo o en presencia de un tensioactivo, en una cantidad de menos de 1 % en peso de dicho grafito;
b) la dispersión acuosa obtenida en el paso a) es sometida a tratamiento de exfoliación y reducción de tamaño, llevado a cabo con uno o más de los siguientes métodos:

- 20 b1) tratamiento con ultrasonido a un nivel de energía de 10 a 200 Wh por gramo de dicho grafito;
b2) tratamiento de homogenización a alta presión llevado a cabo en un homogeneizador, en el cual se bombea la dispersión de grafito expandido, a una presión por encima de 35 MPa a través de uno o más microcanales o cuellos que tienen una sección no mayor 500 μm , en el cual se causa que colisionen las partículas de grafito expandido, con un nivel de energía de 5 a 200 Wh/g;

- 25 en el que dicho tratamiento de exfoliación produce grafeno altamente puro, que tiene una relación C/O $\geq 100:1$ en la forma de nanoplaquetas, por lo menos 90 % de las cuales tiene un tamaño lateral (x, y) de 50 a 50,000 nm y un espesor (z) de 0.34 a 30 nm, siendo el tamaño lateral más grande que el espesor (x, y > z).

30 De acuerdo con una realización preferida, el proceso para la producción de grafeno inmaculado es llevado a cabo de una manera continua, mediante la alimentación continua de las hojuelas de grafito al paso de expansión a alta temperatura, la descarga continua del grafito expandido así obtenido en un medio acuoso, y sometiendo continuamente el grafito expandido disperso en el medio acuoso, al tratamiento de exfoliación y reducción de tamaño, llevado a cabo con los métodos mencionados anteriormente de aplicación de ultrasonido (b1) y/u homogenización a alta presión (b2).

35 De acuerdo con una realización preferida, el paso de expansión a una temperatura de 1300 a 12000°C durante un tiempo menor a 2 segundos es llevado a cabo por medio de un arco eléctrico, o en un horno de microondas o de inducción a alta frecuencia, o formando un plasma. Este último tratamiento es particularmente preferido, dado que es posible alcanzar la temperatura requerida asociada con turbulencia elevada.

40 En la presente descripción, se define el tamaño de las nanoplaquetas de grafeno haciendo referencia a un sistema de ejes cartesianos x, y, z, entendiéndose que las partículas son plaquetas sustancialmente planas, pero pueden tener también una forma irregular. En cualquier caso, el tamaño lateral y el espesor suministrados con referencia a las direcciones x, y y z tienen que ser entendidos como los tamaños máximos en cada una de las direcciones mencionadas anteriormente.

45 Los tamaños laterales (x, y) de las nanoplaquetas de grafeno son determinados usando difracción láser (Mastersizer 3000, Malvern Instruments). Este tipo de análisis suministra una indicación de la distribución de población, referida al tamaño lateral de las nanoplaquetas de grafeno.

50 El espesor (z) de las nanoplaquetas de grafeno es determinado con el microscopio de fuerza atómica (AFM), que es esencialmente un medidor de perfil con resolución subnanométrica, usado ampliamente para la caracterización (principalmente morfológica) de las superficies y de los nanomateriales. Este tipo de análisis es usado comúnmente (para propósitos académicos y en investigación y desarrollo industriales) para evaluar el espesor de las hojuelas de grafeno producidas con cualquier método, y para detectar el número de capas que forman la hojuela (capa individual = 0.34 nm).

55 Las nanoplaquetas de la dispersión final, depositadas como se describe para el análisis SEM, son escaneadas directamente con una punta de AFM, donde la medición suministra una imagen topográfica de las hojuelas de grafeno y su perfil respecto al sustrato, habilitando la medición precisa del espesor.

60 La dispersión final de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas después del tratamiento por exfoliación y reducción de tamaño, llevado a cabo con uno o más de los métodos b1) y b2) definidos anteriormente, puede ser secada o concentrada ventajosamente, dependiendo de la forma final requerida para el grafeno.

65

En la dispersión final obtenida con el proceso de acuerdo con la invención, por lo menos 90 % de las nanoplaquetas de grafeno tiene preferiblemente un tamaño lateral (x, y) de 100 a 35000 nm, más preferiblemente de 500 a menos de 10000 nm, y preferiblemente un espesor (z) de 0.34 a 50 nm, más preferiblemente de 0.34 a 12 nm, siendo el tamaño lateral mayor que el espesor (x, y > z). La cantidad de la reducción de tamaño de las nanoplaquetas de grafeno es una función de la intensidad y de la duración del tratamiento de acuerdo con los métodos b1) o b2), como se indica también en los ejemplos que forman parte de la presente descripción.

En la dispersión final, la relación C/O en dichas nanoplaquetas de grafeno es $\geq 100:1$; preferiblemente $\geq 200:1$. Esta relación es importante dado que define la cantidad máxima de oxígeno enlazado al carbón que forma el grafeno, es decir, de óxido de grafeno. En efecto, se sabe que se obtienen las mejores propiedades de grafeno cuando es mínima la cantidad de óxido de grafeno. Por otro lado, el carácter polar del óxido de grafeno lo hace más hidrofílico y por ello adecuado para la formación de dispersiones acuosas. Uno de los problemas técnicos solucionados mediante el proceso de acuerdo con la invención es por ello la obtención de dispersiones de grafeno en agua, mientras se mantiene muy bajo el contenido de óxido de grafeno, como se definió anteriormente.

La relación C/O en el grafeno de la dispersión es determinada mediante análisis elemental ejecutado por Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS), la cual suministra el porcentaje en peso de los diferentes elementos. Mediante la normalización de los valores obtenidos, respecto al peso atómico de las especies de C y O y hallando su relación, se obtiene la relación C/O. Los defectos reticulares de las nanoplaquetas pueden ser evaluados usando espectroscopía Raman mediante el análisis de la intensidad y forma del Pico D ubicado en 1350 cm^{-1} .

El uso de nanoplaquetas de grafeno es ventajoso en muchas aplicaciones industriales, tales como:

- uso como aditivo o componente de composiciones elastoméricas para llantas, donde es ventajoso alcanzar niveles de grafeno de hasta 15 % en peso, con objeto de lograr propiedades deseadas tales como: i) un efecto mejorado de barrera al gas, con el incremento consiguiente de la impermeabilidad, causando que la llanta se desinfla más lentamente; ii) mejora en las propiedades mecánicas dinámicas, en particular resistencia al rodamiento; iii) aumento de la conductividad térmica, útil para la disipación de calor; iv) incremento de la conductividad eléctrica, útil para la disipación de energía electrostática;

- uso como aditivo o componente de pinturas y composiciones de silicona, donde es ventajoso alcanzar niveles de grafeno de hasta 20-30 % en peso, con objeto de lograr propiedades deseadas, tales como: i) incremento de la conductividad térmica para la disipación de calor, ii) incremento de la conductividad eléctrica, para alcanzar compuestos conductores; iii) efecto de barrera al gas y al líquido, con el consecuente incremento de la impermeabilidad, para dar propiedades contra la corrosión y contra el ensuciamiento;

- uso como aditivo o componente en composiciones para el tratamiento de artículos tales como textiles, donde es ventajoso alcanzar niveles de grafeno de hasta 40 % en peso, con objeto de lograr propiedades deseadas, tales como: i) buena conductividad eléctrica, para producir textiles "inteligentes"; ii) buena conductividad térmica; iii) efecto de barrera al líquido; iv) propiedades de retardo de llama; v) protección contra EM y IR.

En algunas aplicaciones, por ejemplo, en el tratamiento de textiles, es posible el uso directo de suspensiones de grafeno en agua, dado que en cualquier caso se requiere la preparación de una dispersión o suspensión para aplicar al textil, de acuerdo con diferentes procesos técnicos disponibles para aquellos expertos en la técnica.

El proceso para la producción de grafeno inmaculado de acuerdo con la invención comprende varios pasos.

El primer paso del proceso consiste en la preparación de grafito expandido y/o exfoliado, partiendo de grafito intercalado.

El grafito intercalado puede ser preparado con métodos conocidos por aquellos expertos en la técnica, o comprado en el mercado. El paso de expansión del grafito intercalado es ejecutado mediante exposición de las hojuelas de grafito intercalado (Graphite Intercalation Compounds, GICs) que tiene una relación C/O $\geq 100:1$ y un tamaño lateral $\leq 500 \mu\text{m}$, a una temperatura de 1300 a 12000°C , con un tiempo de menos de 2 segundos. Este tratamiento es ejecutado como se describe en el documento EP 2038209 B1, es decir, mediante generación de calor dentro de los GICs, preferiblemente usando un arco eléctrico, un horno de microondas o de inducción de alta frecuencia o mediante formación de plasma. Este último tratamiento es particularmente preferido, dado que es posible alcanzar la temperatura requerida asociada con turbulencia elevada. El grafito expandido obtenido mediante el tratamiento térmico de arriba, tiene todavía una relación C/O $\geq 100:1$.

El segundo paso del proceso (paso a) comprende la recolección del grafito expandido obtenido en el primer paso y su dispersión en un medio acuoso, justo después de su formación.

Preferiblemente, el grafito expandido es transferido por gravedad a un recipiente que contiene un medio acuoso, en ausencia de un tensioactivo o en presencia de un tensioactivo en una cantidad de menos de 1 % en peso del peso de dicho grafito.

Contrario a las enseñanzas de la técnica previa, sorprendentemente se encontró que si el grafito expandido que acaba de formarse es añadido a un medio acuoso, puede obtenerse dispersión óptima sin requerirse el uso de un tensioactivo. Sin embargo, puede usarse una pequeña cantidad de tensioactivo, es decir, una cantidad de menos de 1 % en peso del peso del grafito.

5 Sin estar atados a cualquier teoría o explicación, se cree que la adición del grafito expandido al agua, justo después de su formación, preserva un cierto carácter hidrofílico, que es una condición útil para la elevada compatibilidad con agua, y consecuentemente para obtener una dispersión buena y estable. Por el contrario, si se deja en contacto con el aire el grafito expandido que acaba de formarse, esto causaría adsorción de compuestos orgánicos volátiles (VOC),
10 los cuales dan al grafito un carácter hidrófobo, causando una disminución en su capacidad de dispersión en agua. La obtención de una excelente dispersión acuosa de grafito expandido sin la ayuda de tensioactivos representa una ventaja importante del proceso de acuerdo con la invención, debido a la disminución en costes resultantes del ahorro de tensioactivo, y debido a la mejora en las propiedades del producto final, como se explicará mejor en la descripción abajo. Sin embargo, puede usarse una pequeña cantidad de tensioactivo, menor de 1 % en peso, sin ninguna
15 disminución significativa en la calidad del producto final.

Si la dispersión del grafito expandido es llevada a cabo en presencia de un tensioactivo, el tensioactivo es preferiblemente un tensioactivo aniónico, más preferiblemente un tensioactivo aniónico en el cual el anión que forma el grupo hidrofílico polar es seleccionado de entre sulfonato, sulfato, carboxilato, y la parte hidrófoba no polar es seleccionada de entre las estructuras que comprenden anillos aromáticos tales como benceno, naftaleno, pireno o estructuras alifáticas cíclicas tales como derivados del ácido cólico. Un tensioactivo particularmente preferido es bencenosulfonato de sodio.

La dispersión es obtenida mediante agitación suave.

25 El grafito expandido es dispersado en agua a una concentración de 0.5 % a 5 % en peso, preferiblemente de 1 % a 4 % en peso, más preferiblemente de 2 % a 3 % en peso.

El tercer paso del proceso (paso b) tiene el objeto de obtener la exfoliación y reducción del tamaño del grafito expandido para obtener nanoplaquetas de grafeno immaculado, por lo menos 90 % de las cuales tiene un tamaño lateral (x, y) de 50 a 50,000 nm y un espesor (z) de 0.34 a 50 nm, siendo el lado lateral más grande que el espesor (x, y > z).

35 Esta exfoliación y reducción de tamaño es obtenida sometiendo la dispersión del paso a), por ello sin tensioactivo o con una cantidad de tensioactivo de menos de 1 % en peso, a tratamiento (b1) con ultrasonido o a tratamiento de homogenización a alta presión, en el cual se causa que colisionen las partículas de grafito expandido (b2) a un nivel de energía de 5 a 200 Wh/g, preferiblemente de 7 a 80 Wh/g.

El tratamiento (b1) con ultrasonido es llevado a cabo a un nivel de energía de 10 a 200 Wh por gramo de grafito expandido, obtenido en el paso precedente.

Preferiblemente el tratamiento con ultrasonido de la dispersión acuosa de grafito expandido es ejecutado a un nivel de energía de 10 a 100 Wh por gramo. El tratamiento con ultrasonido es ejecutado usando aparatos tales como aparatos comerciales de ultrasonido para el tratamiento de líquidos, donde la energía acústica es transmitida al sistema mediante cavitación (formación y explosión de burbujas) usando un sonotrodo sumergido en el líquido, con frecuencia de onda de aproximadamente 24 kHz, y con potencia como se definió anteriormente.

La combinación del tratamiento de expansión del grafito intercalado a elevada temperatura y del subsiguiente tratamiento con ultrasonido en un medio con agua habilita la ejecución de la exfoliación del grafito y una reducción en el tamaño del mismo, obteniéndose nanoplaquetas de grafeno dispersas directamente en agua, en tiempos relativamente rápidos.

El tratamiento (b2) de homogenización a alta presión es ejecutado con un homogeneizador en el cual la dispersión de grafito expandido es bombeada a una presión superior a 35 MPa, a través de uno o más microcanales o cuellos. Aquí se someten las partículas en dispersión a tensiones de muy alto cizallamiento, que se derivan de la repentina caída de presión, y a la colisión de una con otra y con las superficies de estos microcanales o cuellos. Preferiblemente, la presión a la cual la dispersión es bombeada en los microcanales o cuellos es de 100 a 500 MPa; más preferiblemente de 150 a 500 MPa.

60 Tiene que especificarse que el término "cuello" es entendido como una reducción de la sección transversal del ducto, sustancialmente en un punto a través del cual la dispersión es forzada a fluir, mientras el término "microcanal" es entendido como un cuello que se extiende en la dirección de flujo de la dispersión de partículas.

Este tratamiento permite la obtención de una reducción sustancial de tamaño del grafito expandido, hasta los valores de acuerdo con los ejes x, y y z mencionados anteriormente. Estos cuellos pueden ser de tipo estático, tales como

canales de flujo que tienen un tamaño máximo de 500 μm , o de tipo dinámico, tales como válvulas con una sección que es ajustable de modo que define un cuello que tiene un tamaño máximo de 500 μm .

Los aparatos de homogenización de alta presión que usan cuellos de tipo estático son comercializados por Microfluidics International Corporation (Newton, MA, EEUU) con el nombre comercial Microfluidizer®. En estos aparatos, la dispersión de grafito expandido es bombeada a una presión superior a 35 MPa a través de una pluralidad de canales de flujo que tiene un tamaño máximo de 500 μm , en los cuales se causa que colisionen las partículas de grafito expandido. Preferiblemente, la presión máxima es de 500 MPa. En la patente US 8,367,004 B2 se describen también, entre otras cosas, la estructura y la operación de este aparato.

Los aparatos de homogenización a alta presión que usan cuellos de tipo dinámico son comercializados, entre otras cosas, por GEA NIRO-Soavi (Parma, Italia). En la patente US 4,773,833 se describen también, entre otras cosas, la estructura y la operación de estos aparatos.

De acuerdo con la cantidad de reducción de tamaño requerida, es posible tratar la dispersión acuosa de grafito expandido varias veces en el homogeneizador. Esto puede ser llevado a cabo de una manera continua, con diferentes ciclos a través del homogeneizador.

Preferiblemente el tratamiento (b2) de homogenización a alta presión es ejecutado en un homogeneizador en el cual la dispersión de grafito expandido es bombeada a una presión superior a 100 MPa, a través de uno o más microcanales o cuellos.

Como se mencionó anteriormente, la dispersión final de las nanoplaquetas de grafeno obtenidas después del tratamiento de exfoliación y reducción de tamaño, llevado a cabo con uno o más de los métodos b1) y b2) definidos anteriormente, puede ser concentrada o secada, dependiendo de la forma final requerida para el grafeno.

La concentración de la dispersión puede ser llevada a cabo con técnicas conocidas por aquellos expertos en la técnica, tales como retiro de agua por evaporación, filtración o centrifugación. La ausencia - o mínima presencia (menor de 1 %) - de tensioactivo permite evitar el problema de su posible polimerización y hace posible operar con temperaturas más altas, así como garantizar la viabilidad de la separación líquido-sólido.

Usando las técnicas indicadas anteriormente, es posible incrementar la concentración de la dispersión hasta 30 % en peso. El producto que es obtenido en un intervalo de concentraciones de 6 a 30 % en peso tiene una elevada viscosidad y la consistencia de una pasta, y puede ser usado ventajosamente como concentrado para formulaciones a base de agua.

Las ventajas que se derivan del uso de una dispersión concentrada, en el intervalo de 6 a 30 % en peso, son: 1) libertad de formulación, es decir, la posibilidad de diluir el producto a la concentración deseada y elegir el mejor tensioactivo para la aplicación específica; 2) alta capacidad de dispersión debida a la presencia de agua residual que, interpuesta entre las nanoplaquetas de grafeno, debilita los enlaces Van der Waals que se establecen entre ellas; 3) posibilidad de uso del producto directamente esparciendo sobre el sustrato deseado; 4) confinamiento de las nanoplaquetas de grafeno en una matriz, facilitando su manipulación y transporte.

Un método particularmente ventajoso de concentración de la dispersión es el de filtración con retiro de agua, hasta obtener una dispersión que tiene una concentración en el intervalo deseado sobre el filtro. El sistema de filtración es controlado mediante ajuste del tiempo de tratamiento y la presión de filtración. Los filtros son definidos de acuerdo con el área superficial del filtro. Un sistema adecuado de filtro es uno mercadeado con el nombre comercial Funda® de Mavag AG.

El objetivo del secado de la dispersión es obtener un polvo seco, que puede ser dispersado de nuevo fácilmente en diferentes matrices, tanto solventes como polímeros, donde el líquido no es deseable o manejable al nivel de proceso, o donde no puede usarse agua debido a la incompatibilidad química.

La dispersión puede ser evaporada hasta sequedad, usando métodos de la técnica previa, tales como liofilización, evaporación en un evaporador rotativo o secado por atomización. En cualquier caso, las nanoplaquetas de grafeno producidas en ausencia de un tensioactivo exhiben un elevado grado de facilidad de dispersión. Además, por un lado, el bajo contenido de oxígeno y la ausencia de defectos reticulares aseguran elevadas propiedades físicas y químicas y, por otro lado, garantizan la ausencia permanente de reaglomeración estable de las nanoplaquetas, debida a una interacción química de tipo covalente. La alta relación de aspecto (alto tamaño lateral y bajo espesor) asegura desempeños óptimos en términos de conductividades eléctrica y térmica y propiedad de barrera.

Una ventaja muy importante del proceso de acuerdo con la invención consiste en la posibilidad de operar sin tensioactivo. En efecto, las nanoplaquetas de grafeno obtenidas con el proceso de la invención son altamente puras, debido a la elevada relación C/O y a la ausencia de sustancias extrañas que terminan siendo contaminantes, tales como tensioactivos. En efecto, se ha hallado que en ausencia de tensioactivos es posible obtener grafeno que tiene conductividad eléctrica sustancialmente más alta que la de grafeno obtenida con procesos de la técnica anterior, es decir, en presencia de un tensioactivo. Esto mejora el desempeño del grafeno en una pluralidad de aplicaciones.

Más en particular, se ha hallado que las nanoplaquetas de grafeno immaculado, por lo menos 90 % de las cuales tiene un tamaño lateral (x, y) de 50 a 50,000 nm y un espesor (z) de 0.34 a 50 nm, siendo el tamaño lateral mayor que el espesor (x, y > z), teniendo una relación C:O \geq 100:1, tienen una conductividad eléctrica más alta. La conductividad eléctrica es determinada sobre una película obtenida mediante deposición de una dispersión acuosa de dichas nanoplaquetas, sobre un sustrato de vidrio que forma una película de 1 cm x 1 cm, y secando ésta mediante una placa de calentamiento a 100 °C durante 15 minutos, y es medida en una configuración de Van der Pauw. Esta película tiene una conductividad eléctrica \geq 1500 S/m, preferiblemente \geq 2000 S/m.

Se ha visto también que cuando se forma una dispersión de nanoplaquetas de grafeno en presencia de un tensioactivo, éste se deposita sobre la superficie de ellas y tiende a promover su aglomeración.

Para evaluar el efecto de la presencia del tensioactivo en el polvo, sobre el grado de facilidad de redispersión, tanto los polvos de grafeno producidos en presencia de un tensioactivo, como aquellos producidos en ausencia de un tensioactivo, fueron redispersados en agua y sometidos a ultrasonido, con objeto de promover su desaglomeración. La dispersión así obtenida fue depositada gota a gota, para analizar la morfología del material así obtenido.

Como se indicó en los ejemplos que forman parte de la presente descripción, la comparación mostró que mientras el grafeno obtenido con el proceso de la invención se desaglomera, reponiendo las nanoplaquetas individuales originales, que son perfectamente distinguibles una de otra y exhiben las mismas propiedades morfológicas que el precursor, en el caso en que esté presente un tensioactivo, el polvo no es desaglomerado eficientemente y puede verse que permanecen aglomerados grandes.

El proceso de acuerdo con la invención habilita la obtención de dispersiones de grafeno en agua, que tienen concentraciones relativamente elevadas, en particular en vista del hecho de que ellas son producidas en ausencia de un tensioactivo.

La disponibilidad de dispersiones concentradas altamente puras que tienen hasta 15 % en peso de nanoplaquetas de grafeno de tamaño muy pequeño, representa una mejora sustancial comparada con la técnica anterior, tanto desde el punto de vista del desempeño de la dispersión como de su facilidad de procesamiento.

Desde el punto de vista del desempeño, se halló que las partículas finas de grafeno de tamaño muy pequeño interactúan de manera óptima con la matriz portadora a la cual se aplica la dispersión, cualquiera que sea.

La invención será descrita ahora por medio de algunas realizaciones suministradas solamente a modo de ejemplo.

Método de medición de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica fue determinada sobre una película obtenida mediante deposición de una dispersión acuosa de nanoplaquetas de grafeno sobre un sustrato de vidrio, dotado con una cavidad cuadrada que tenía un tamaño de 1 cm x 1 cm, de modo que se formaba una película de 1 cm x 1 cm. Luego se secó la dispersión usando una placa de calentamiento a 100 °C durante 15 minutos. Se midió el espesor de la película así formada mediante Microscopio de Barrido de Electrones (SEM). Luego se midió la conductividad eléctrica en una configuración de Van der Pauw. En el siguiente documento se describe el método general: "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape" van der Pauw, L.J. (1958). Philips Research Reports 13: 1-9, febrero de 1958. El método específico es descrito abajo, haciendo referencia a la Fig. 11.

Después de la deposición de una película cuadrada de dispersión acuosa sobre un sustrato de vidrio, se midió su resistencia de lámina, en la estación de sonda, usando el método de Van der Pauw. Para esta clase de mediciones, se usó una sonda particular con cuatro puntas, en una configuración cuadrada, donde es posible tener acceso (para dar y para detectar señal) a cada punta (Fig. 11).

Van der Pauw ha mostrado en el documento citado anteriormente, que es posible calcular la resistencia de lámina de una muestra de forma arbitraria, determinando las resistencias a lo largo de los bordes vertical y horizontal ($R_{12,43}$ y $R_{23,14}$).

Por ello se presionó la sonda de la película obtenida de la dispersión, se aplicó una corriente a lo largo de un borde (I_{12}) y se midió el voltaje a través del otro borde (V_{43}) con objeto de hallar la resistencia en el borde ($R_{12,43}$), usando la Ley de Ohm. Para mejorar adicionalmente la exactitud de las mediciones, se determinaron también las resistencias recíprocas ($R_{43,12}$ y $R_{14,23}$) de $R_{12,43}$ y $R_{23,14}$. A partir del promedio de estas dos resistencias, fue posible definir R_{vertical} y $R_{\text{horizontal}}$. Se ejecutaron sobre la misma película por lo menos 3 mediciones, en diferentes puntos. Después de la caracterización eléctrica, se midió el espesor de película en el SEM. De esta manera, conociendo R_{vertical} , $R_{\text{horizontal}}$ y el espesor de la película, fue posible derivar la resistencia de lámina, usando la fórmula de Van der Pauw.

Ejemplo 1 (comparación)

Preparación de una dispersión acuosa de grafito expandido

Se expandieron 10 g de grafito intercalado grado ES 250 F5 disponible comercialmente (en lo sucesivo IG), comercializado por Graphit Kropfmühl AG, que tenía un tamaño lateral de aproximadamente 300 µm, mediante inserción dentro de un plasma de inducción, con las siguientes características:

Tipo de gas para alimentación de Plasma/Auxiliar/Vehículo: Argón

Velocidad de alimentación (IG): 5 g/min

Rata de flujo de gas de plasma: 15 l/min

Rata de flujo de gas auxiliar: 1.5 l/min

Rata de flujo de gas vehículo: 1 l/min

RF: 40 MHz

Potencia: ~1400 W

La temperatura de expansión fue de 1300°C y el tiempo de tránsito fue de aproximadamente 0.2 segundos. El grafito expandido (EG) resultante tenía una densidad aparente de ~ 2.5 g/l y una relación C/O de aproximadamente 150:1. Se almacenó en bolsas plásticas el grafito expandido producido, por un período de 7 días, entrando así en contacto con el aire del ambiente. Luego se dispersó el grafito expandido en 1000 ml de agua desionizada en ausencia de un tensioactivo. Debido a la naturaleza hidrófoba del EG y a la contaminación superficial por compuestos orgánicos volátiles (VOC) a través de la exposición al aire, el grafito expandido fue ubicado en la interfaz con el líquido, permaneciendo completamente separado de allí, como puede verse en las Figs. 1 y 1A, siendo esta última una ampliación de la Fig. 1

La misma dispersión fue mantenida bajo observación por un período de aproximadamente un mes. Después de 30 días tenía la apariencia mostrada en las Figs. 2 y 2A, siendo esta última una ampliación de la Fig.2. Puede notarse que se deposita sólo una cantidad muy pequeña de EG en el fondo del recipiente, mientras permaneció casi completamente por encima de la superficie del agua.

Ejemplo 2

Preparación de una dispersión acuosa de grafito expandido

Se expandieron 10 g de grafito intercalado grado ES 250 F5 disponible comercialmente (en lo sucesivo IG), comercializado por Graphit Kropfmühl AG, que tenía un tamaño lateral de aproximadamente 300 µm, mediante inserción dentro de un plasma de inducción, con las siguientes características:

Tipo de gas para alimentación de Plasma/Auxiliar/Vehículo: Argón

Velocidad de alimentación (IG): 5 g/min

Rata de flujo de gas de plasma: 15 l/min

Rata de flujo de gas auxiliar: 1.5 l/min

Rata de flujo de gas vehículo: 1 l/min

RF: 40 MHz

Potencia: ~1400 W

La temperatura de expansión fue de 1300°C y el tiempo de tránsito fue de aproximadamente 0.2 segundos. El grafito expandido (EG) resultante tenía una densidad aparente de ~ 2.5 g/l y una relación C/O de aproximadamente 150:1. Después de ser retirado del plasma, el grafito expandido fue recolectado directamente en 1000 ml de agua desionizada en ausencia de un tensioactivo, sin entrar en contacto con el aire del ambiente. A continuación del tratamiento térmico con plasma y sin que se le permitiera entrar en contacto con compuestos orgánicos volátiles (VOC) presentes en el aire, el grafito expandido exhibía un comportamiento menos hidrófobo, comparado con el caso del Ejemplo 1, dado que el EG está distribuido completamente a través del volumen del líquido, como se muestra en las Figs. 3 y 3A.

La misma dispersión fue mantenida bajo observación por un período de aproximadamente un mes. Después de 30 días tenía la apariencia mostrada en las Figs. 4 y 4A, es decir, aproximadamente la mitad del grafito expandido se depositó en el fondo del recipiente, mientras la otra mitad se acumuló bajo la superficie del agua.

Ejemplo 3

Preparación de nanoplaquetas de grafeno

Se expandieron 30 g de grafito intercalado grado ES 250 F5 disponible comercialmente (en lo sucesivo IG), comercializado por Graphit Kropfmühl AG, que tenía un tamaño lateral de aproximadamente 300 µm, mediante inserción dentro de un plasma de inducción, con las siguientes características:

Tipo de gas para alimentación de Plasma/Auxiliar/Vehículo: Argón

Velocidad de alimentación (IG): 50 g/min

Rata de flujo de gas de plasma: 15 l/min
 Rata de flujo de gas auxiliar: 1.5 l/min
 Rata de flujo de gas vehículo: 1 l/min
 RF: 40 MHz

5 Potencia: ~1400 W

La temperatura de expansión fue de 1300°C y el tiempo de tránsito fue de aproximadamente 0.2 segundos. El grafito expandido (EG) resultante tenía una densidad aparente de ~ 2.5 g/l y una relación C/O de aproximadamente 150:1.

10 Después de ser retirado del plasma, el grafito expandido, fue recolectado directamente en 1000 ml de agua desionizada en ausencia de un tensioactivo. La dispersión así obtenida, a una concentración de 30 g/l, fue sometida a tratamiento con ultrasonido durante un periodo de 8 horas a una potencia de 400 W (UIP400S, Hielscher) con objeto de exfoliar el grafito expandido y reducir sus tamaños laterales, obteniendo nanoplaquetas de grafeno caracterizadas por un tamaño lateral de menos de 30 µm y un espesor de menos de 10 nm, como se muestra en la imagen obtenida con el microscopio de electrones de la Fig. 5.

15 Se evaluó el tamaño de partícula de las nanoplaquetas de grafeno usando difracción láser (Mastersizer 3000, Malvern Instruments), suministrando los valores indicados en la Tabla 1 abajo. Este tipo de análisis suministra una indicación de la distribución de población referida al tamaño lateral de las nanoplaquetas de grafeno y está relacionado con un tratamiento dado de energía. Los valores D90, D50 y D10 indicaron respectivamente que 90 %, 50 % y 10 % de las nanoplaquetas tienen un tamaño lateral por debajo del respectivo valor indicado en la tabla.

Tabla 1

Muestra	D10(µm)	D50(µm)	D90(µm)
30 g/l	0.987	3.44	11

25 Con objeto de analizar en detalle la morfología de las nanoplaquetas de grafeno, se diluyó la dispersión en agua desionizada en una relación de 1:100 y luego se depositó sobre un sustrato de óxido de silicio, colocado sobre una placa de calentamiento a 100 °C. Se analizó el sustrato con microscopía de barrido de electrones (SEM), indicando un promedio de tamaño lateral de las nanoplaquetas de grafeno en el intervalo [0.5÷15] µm, y un espesor en el intervalo [0.34÷10] nm.

30 Luego se secó la dispersión usando un secador por atomización (Niro, Niro Production Minor), operando con los siguientes parámetros:

- 35 - Velocidad de alimentación: 15 l/h
- Temperatura de entrada: 400 °C
- Temperatura de salida: 120 °C
- 40 - Presión de nebulización: 2.5 bar

Se obtuvo un polvo anhidro con una densidad aparente de aproximadamente 60 g/l, consistente en esférulas de nanoplaquetas de grafeno, mostradas en las Figs. 6 y 6A, en las cuales los indicadores de escala son respectivamente 200 µm y 1 µm.

45 Ejemplo 4 (comparación)

Preparación de nanoplaquetas de grafeno

50 Se expandieron 30 g de grafito intercalado grado ES 250 F5 disponible comercialmente (en lo sucesivo IG), comercializado por Graphit Kropfmühl AG, que tenía un tamaño lateral de aproximadamente 300 µm, mediante inserción dentro de un plasma de inducción, con las siguientes características:

Tipo de gas para alimentación de Plasma/Auxiliar/Vehículo: Argón
 Velocidad de alimentación (IG): 5 g/min
 55 Rata de flujo de gas de plasma: 15 l/min
 Rata de flujo de gas auxiliar: 1.5 l/min
 Rata de flujo de gas vehículo: 1 l/min
 RF: 40 MHz
 Potencia: ~1400 W

60 La temperatura de expansión fue de 1300°C y el tiempo de tránsito fue de aproximadamente 0.2 segundos. El grafito expandido (EG) resultante tenía una densidad aparente de ~ 2.5 g/l y una relación C/O de aproximadamente 150:1.

Después de ser retirado del plasma, el grafito expandido, fue recolectado directamente en 1000 ml de agua desionizada en presencia de un tensioactivo, en particular naftaleno sulfonado a la concentración de 3 g/l. La dispersión así obtenida que tenía la concentración de 30 g/l fue sometida a tratamiento con ultrasonido por un periodo de 8 horas a una potencia de 400 W (UIP400S, Hielscher), con objeto de exfoliar el grafito expandido y reducir sus tamaños laterales, obteniendo nanoplaquetas de grafito caracterizadas por un tamaño lateral de menos de 30 μm y un espesor de menos de 10 nm (Fig. 7).

Se evaluó el tamaño de partícula de las nanoplaquetas de grafito usando difracción láser (Mastersizer 3000, Malvern Instruments), suministrando los valores indicados en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
30 g/l con tensioactivo	0.830	2.95	9.99

Con objeto de analizar en detalle la morfología de las nanoplaquetas de grafito, se diluyó la dispersión en agua desionizada en una relación de 1:100 y luego se depositó sobre un sustrato de óxido de silicio, colocado sobre una placa calentada a 100°C. Se analizó el sustrato con microscopía de barrido de electrones (SEM), indicando un promedio de tamaño lateral de las nanoplaquetas de grafito en el intervalo [0.5÷15] μm , y un espesor en el intervalo [0.34÷10] nm.

Luego se secó la dispersión usando un secador por atomización (Niro, Niro Production Minor), operando con los siguientes parámetros:

- Velocidad de alimentación: 15 l/h
- Temperatura de entrada: 400 °C
- Temperatura de salida: 120 °C
- Presión de nebulización: 2.5 bar

obteniendo un polvo anhidro que tiene una densidad aparente de aproximadamente 240 g/l, consistente en esférulas de nanoplaquetas de grafito y dispersante (Figs. 8 y 8A), en las cuales los indicadores de escala son respectivamente 200 μm y 2 μm .

Ejemplo 5

Se depositó la dispersión en agua de nanoplaquetas de grafito obtenida como en el Ejemplo 3, es decir, 30 g/l en ausencia de un tensioactivo, sobre un sustrato de vidrio formando una película de 1 cm x 1 cm y se secó usando una placa de calentamiento a 100 °C durante 15 minutos. Se evaluó el espesor de película usando microscopía de electrones, como 14 μm . Se midió la conductividad eléctrica de la película en una configuración de Van der Pauw, de acuerdo con el método descrito anteriormente, suministrando un valor de 2141 S/m.

Ejemplo 6 (comparación)

Se depositó la dispersión en agua de nanoplaquetas de grafito obtenida como en el Ejemplo 4, es decir, 30 g/l en presencia de un tensioactivo, sobre un sustrato de vidrio formando una película de 1 cm x 1 cm y se secó usando una placa de calentamiento a 100 °C durante 15 minutos. Se evaluó el espesor de película usando microscopía de electrones, como 22 μm . Se midió la conductividad eléctrica de la película en una configuración de Van der Pauw suministrando un valor de 1165 S/m.

Ejemplo 7

Se dispersó el polvo de nanoplaquetas de grafito obtenido como en el Ejemplo 3 (densidad aparente 60 g/l, ausencia de un tensioactivo) en agua desionizada a la concentración de 1 g/l en ausencia de un tensioactivo y se sometió a aplicación de ultrasonido en un baño de ultrasonido (Elma Transsonic Digital D78224, 40 kHz) a una potencia de 40 W durante 15 minutos. Se depositó la dispersión sobre un sustrato de óxido de silicio y se analizó usando microscopía de electrones; pudo observarse que el polvo se había desagregado completamente en las nanoplaquetas individuales de grafito (Fig. 9).

Ejemplo 8 (comparación)

Se dispersó el polvo de nanoplaquetas de grafito obtenido como en el Ejemplo 4 (densidad aparente 240 g/l, presencia de un tensioactivo) en agua desionizada a la concentración de 1 g/l en ausencia de un tensioactivo y se sometió a aplicación de ultrasonido en un baño de ultrasonido (Elma Transsonic Digital D78224, 40 kHz) a la potencia

de 40 W durante 15 minutos. Se depositó la dispersión sobre un sustrato de óxido de silicio y se analizó usando microscopía de electrones. Puede observarse que el polvo no se ha desagregado completamente en las nanoplaquetas individuales de grafeno (Fig. 10).

5 Ejemplo 9

Preparación de nanoplaquetas de grafeno

10 Se expandieron 20 g de grafito intercalado grado ES 250 F5 disponible comercialmente (en lo sucesivo IG), comercializado por Graphit Kropfmühl AG, que tenía un tamaño lateral de aproximadamente 300 µm, mediante inserción dentro de un plasma de inducción, con las siguientes características:

- 15 Tipo de gas para alimentación de Plasma/Auxiliar/Vehículo: Argón
- Velocidad de alimentación (IG): 5 g/min
- Rata de flujo de gas de plasma: 15 l/min
- Rata de flujo de gas auxiliar: 1.5 l/min
- Rata de flujo de gas vehículo: 1 l/min
- RF: 40 MHz
- 20 Potencia: ~1400 W

La temperatura de expansión fue de 1300°C y el tiempo de tránsito fue de aproximadamente 0.2 segundos. El grafito expandido (EG) resultante tenía una densidad aparente de ~ 2.5 g/l y una relación C/O de aproximadamente 150:1.

25 Después de ser retirado del plasma, el grafito expandido, fue recolectado directamente en 1000 ml de agua desionizada en ausencia de un tensioactivo. La dispersión de EG así obtenida fue sometida a un tratamiento de exfoliación y trituración, usando un homogeneizador de alta presión (modelo M110P, Microfluidics Corp.), también denominado microfluidizador, con objeto de exfoliar el grafito expandido y reducir sus tamaños laterales, obteniendo nanoplaquetas de grafeno caracterizadas por un tamaño lateral de menos de 30 µm y un espesor de menos de 10 nm. Se alimentó la dispersión a través del homogeneizador para un total de 7 ciclos operando a una presión de 200MPa y recibiendo una entrada de energía de 47 Wh/g.

35 Se analizaron los efectos del tratamiento de exfoliación y reducción de tamaño de las nanoplaquetas de grafeno, usando difracción láser (Mastersizer 3000, Malvern Instruments). Este tipo de análisis suministra una indicación de la distribución de población referida al tamaño lateral de las nanoplaquetas de grafeno.

40 Con objeto de evaluar los efectos de los dos tratamientos con energía que están en comparación, la Tabla 3 compara los valores de tamaño de partícula de una dispersión de 20 g/l de EG recolectada en agua, en ausencia de un tensioactivo, la misma dispersión sometida a 1 y 7 ciclos de homogenización operando a una presión de 200MPa, recibiendo una entrada de energía de 7 Wh/g y 47 Wh/g respectivamente.

Tabla 3

Muestra	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
20 g/l recolectada en agua	12.86	43.57	130.91
1 ciclo de homogeneizador con 7 Wh/g	3.35	8.39	24.25
7 ciclos de homogeneizador con 47 Wh/g	1.57	3.32	6.48

45 Los datos muestran el efecto eficaz de la exfoliación y reducción de tamaño del grafito expandido, obteniendo nanoplaquetas de grafeno de tamaños muy pequeños.

Ejemplo 10

Preparación de nanoplaquetas de grafeno

50 Se expandieron 40 g de grafito intercalado grado ES 250 F5 disponible comercialmente (en lo sucesivo IG), comercializado por Graphit Kropfmühl AG, que tenía un tamaño lateral de aproximadamente 300 µm, mediante inserción dentro de un plasma de inducción, con las siguientes características:

- 55 Tipo de gas para alimentación de Plasma/Auxiliar/Vehículo: Argón
- Velocidad de alimentación (IG): 5 g/min
- Rata de flujo de gas de plasma: 15 l/min
- Rata de flujo de gas auxiliar: 1.5 l/min
- Rata de flujo de gas vehículo: 1 l/min

RF: 40 MHz
Potencia: ~1400 W

5 La temperatura de expansión fue de 1300°C y el tiempo de tránsito fue de aproximadamente 0.2 segundos. El grafito expandido (EG) resultante tenía una densidad aparente de ~ 2.5 g/l y una relación C/O de aproximadamente 150:1. Después de ser retirado del plasma, el grafito expandido, fue recolectado directamente en 1000 ml de agua desionizada en ausencia de un tensioactivo. La dispersión de EG así obtenida fue sometida a tratamiento de exfoliación y trituración usando un homogeneizador (PandaPLUS 2000, GEA Niro Soavi), con objeto de exfoliar el grafito expandido y reducir sus tamaños laterales, obteniendo nanoplaquetas de grafeno caracterizadas por un tamaño lateral de menos de 30 µm y un espesor de menos de 10 nm. La dispersión fue alimentada a través del homogeneizador por un total de 6 ciclos, operando a una presión de 150 MPa.

15 Usando difracción láser (Mastersizer 3000, Malvern Instruments), se analizaron los efectos del tratamiento con energía, sobre el tamaño de partícula de las nanoplaquetas de grafeno. Este tipo de análisis suministra una indicación de la distribución de población referida al tamaño lateral de las nanoplaquetas de grafeno, y está referido a un tratamiento de energía dado. La Tabla 4 indica los valores de tamaño de partícula de una dispersión de 40 g/l de EG, recolectada en agua, en ausencia de un tensioactivo después del tratamiento de homogenización.

20 Tabla 4

Muestra	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
40 g/l 6 ciclos	2.14	5.74	10.33

Ejemplo 11

25 Concentración de la dispersión de grafeno

Se somete 1 litro de dispersión de nanoplaquetas de grafeno en agua, obtenida como en el Ejemplo 3, es decir, que tiene la concentración de 30 g/l, en ausencia de un tensioactivo, a concentración usando un sistema de filtro (Mavag AG, Funda® Filter, tamaño de filtro = 0.15 m²) durante 13 minutos a una presión de 1 bar, alcanzando una concentración final de 150 g/l y la viscosidad de una pasta.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de nanoplaquetas de grafeno immaculado, que tienen una relación C/O $\geq 100:1$, comprendiendo la expansión de hojuelas de grafito intercalado que tienen una relación C/O $\geq 100:1$ y un tamaño lateral $\leq 500 \mu\text{m}$, mediante exposición de dichas hojuelas a una temperatura de 1300 a 12000°C por un tiempo de menos de 2 segundos, caracterizado porque:
- 10 a) el grafito expandido obtenido tiene una relación C/O $\geq 100:1$ y es dispersado en agua justo después de su formación, en ausencia de un tensioactivo o en presencia de un tensioactivo, en una cantidad de menos de 1 % en peso del peso de dicho grafito;
- 15 b) la dispersión acuosa obtenida en el paso a) es sometida a tratamiento de exfoliación y reducción de tamaño, llevado a cabo de acuerdo con uno o más de los siguientes métodos:
- 20 b1) tratamiento con ultrasonido a un nivel de energía de 10 a 200 Wh por gramo de dicho grafito;
- b2) tratamiento de homogenización a alta presión llevado a cabo en un homogeneizador, en el cual se bombea la dispersión de grafito, a una presión por encima de 35 MPa a través de uno o más microcanales o cuellos que tienen una sección no mayor 500 μm , en el cual se causa que colisionen las partículas de grafito expandido, con un nivel de energía de 5 a 200 Wh/g;
- 25 en el que dicho tratamiento de exfoliación produce grafeno altamente puro, que tiene una relación C/O $\geq 100:1$ en la forma de nanoplaquetas, por lo menos 90 % de las cuales tiene un tamaño lateral (x, y) de 50 a 50,000 nm y un espesor (z) de 0.34 a 50 nm, siendo el tamaño lateral más grande que el espesor (x, y > z).
- 30 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque es llevado a cabo de manera continua, mediante la alimentación continua de dichas hojuelas de grafito al paso de expansión alta temperatura, descarga continua del grafito expandido así obtenido en dicho medio acuoso y sometimiento continuo de dicho grafito expandido disperso en dicho medio acuoso, a un tratamiento de exfoliación y reducción de tamaño, llevado a cabo de acuerdo con dichos métodos de aplicación de ultrasonido (b1) y/u homogenización a alta presión (b2).
- 35 3. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque dicho paso de expansión a una temperatura de 1300 a 12000°C por un tiempo de menos de 2 segundos, es llevado a cabo por medio de un arco eléctrico, o en un horno de microondas o de inducción a alta frecuencia, o por formación de plasma.
- 40 4. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque dicho tratamiento (b2) de homogenización a alta presión es llevado a cabo en un homogeneizador en el cual la dispersión de grafito expandido es bombeada a una presión por encima de 100 MPa a través de uno o más cuellos que tienen una sección no mayor que 500 μm .
- 45 5. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque comprende además un paso de concentración o secado de la dispersión acuosa obtenida después del tratamiento de exfoliación o reducción de tamaño de acuerdo con uno o más de los métodos (b1) o (b2).
- 50 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque dicho secado de dicha dispersión acuosa es llevado a cabo mediante un método seleccionado de entre el grupo consistente en liofilización, evaporación en un evaporador rotativo, secado por atomización.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque dicho paso de concentración es llevado a cabo hasta que se obtiene una dispersión de dichas nanoplaquetas de grafeno immaculado, a una concentración final de 6 a 30 % en peso.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque dicho paso de concentración es llevado a cabo mediante filtración, evaporación, centrifugación.



Fig. 1

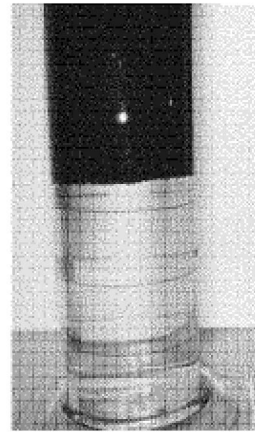


Fig. 1A

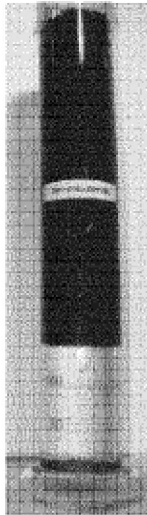


Fig. 2

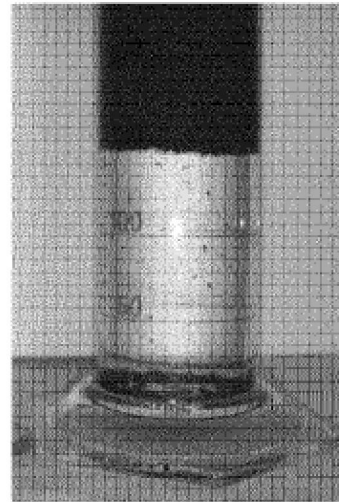


Fig. 2A



Fig. 3

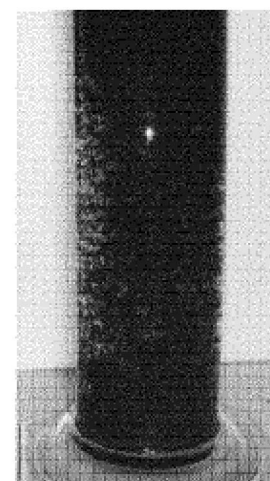


Fig. 3A

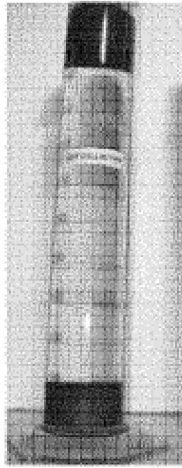


Fig. 4

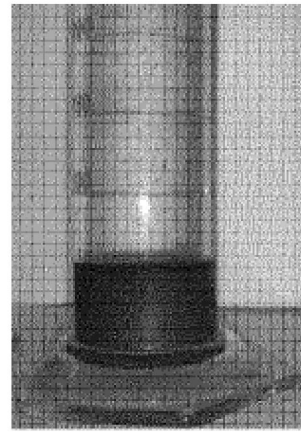


Fig. 4A

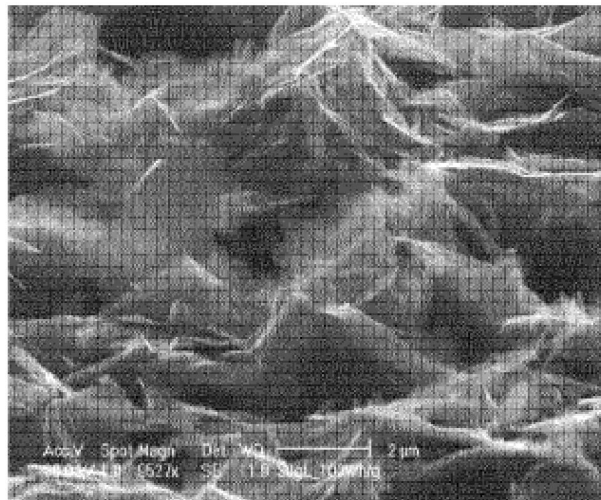


Fig. 5

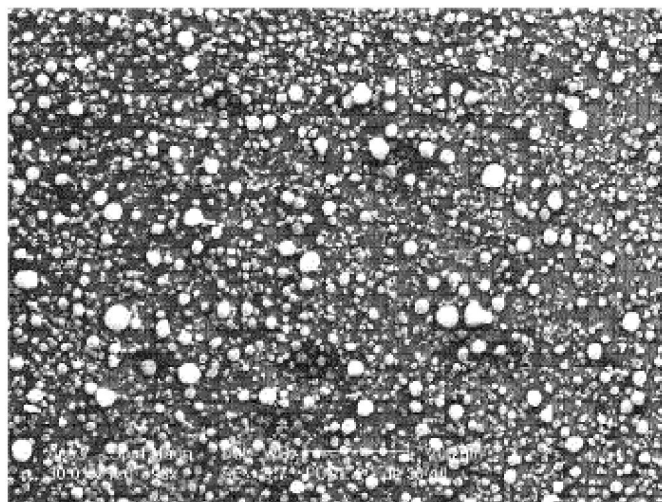


Fig. 6

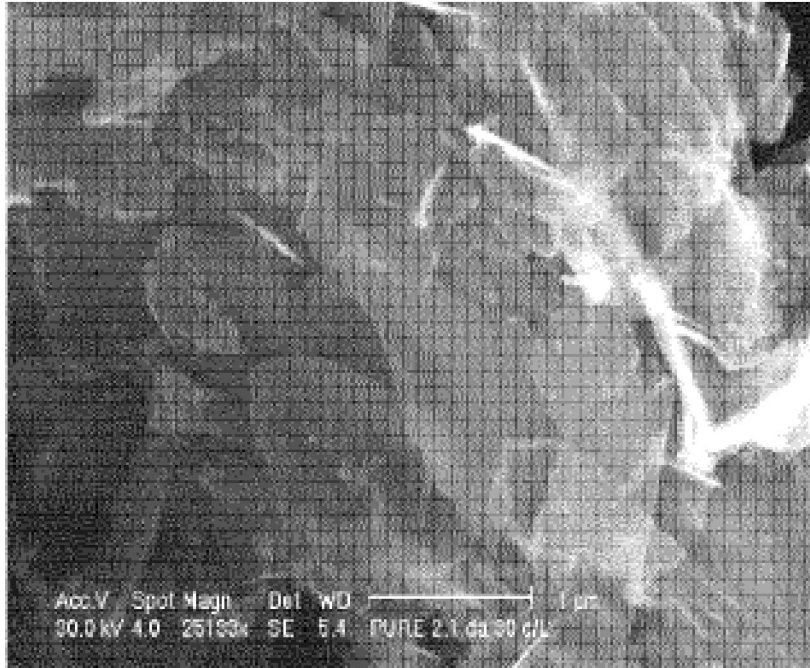


Fig. 6A

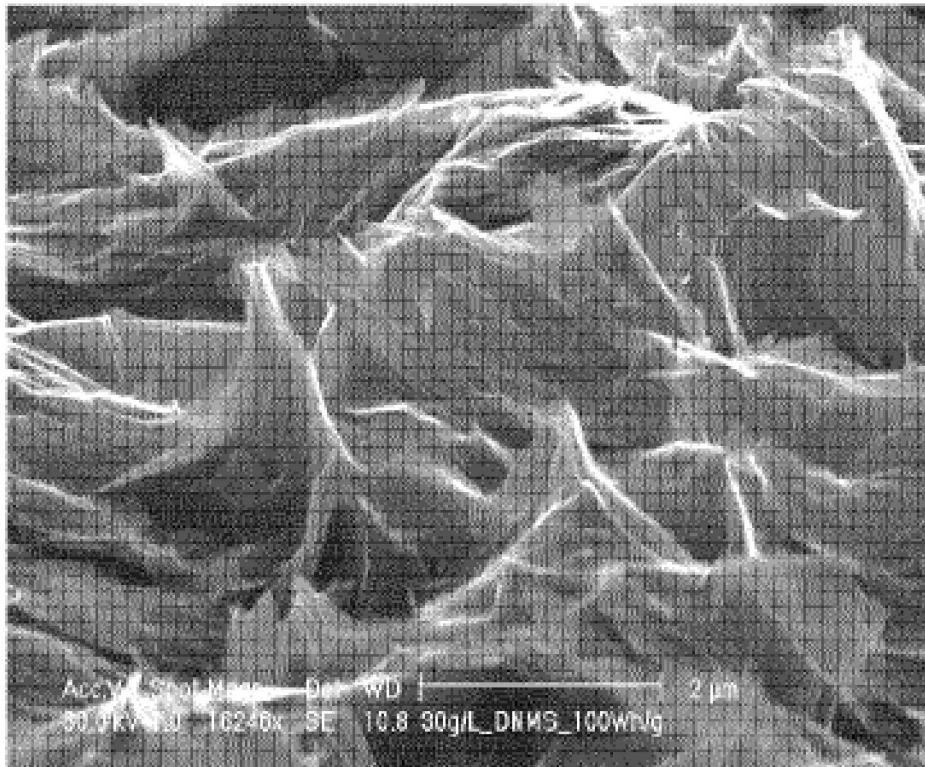


Fig. 7

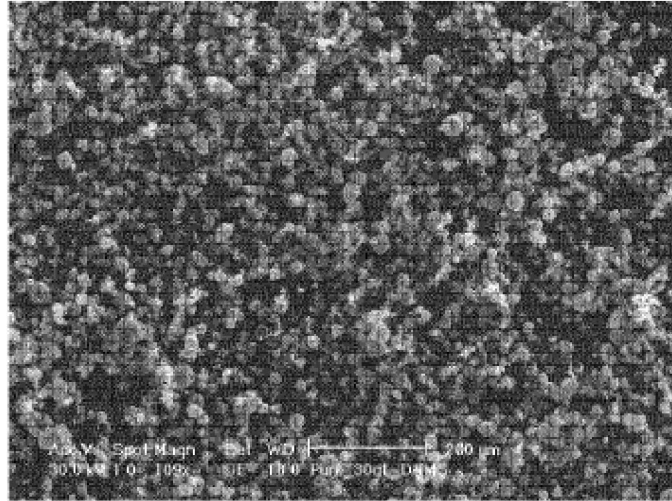


Fig. 8

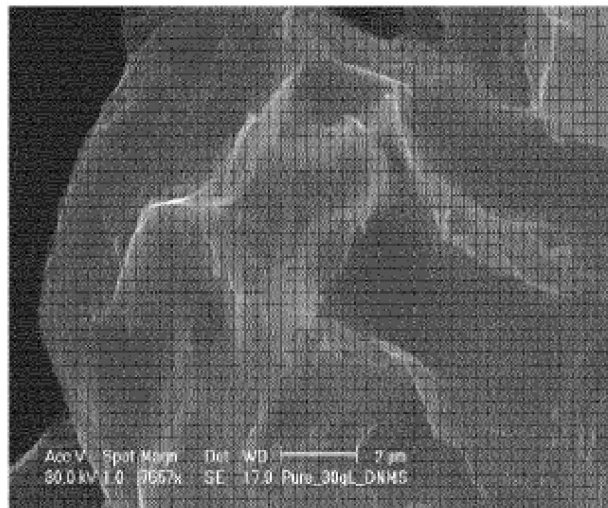


Fig. 8A

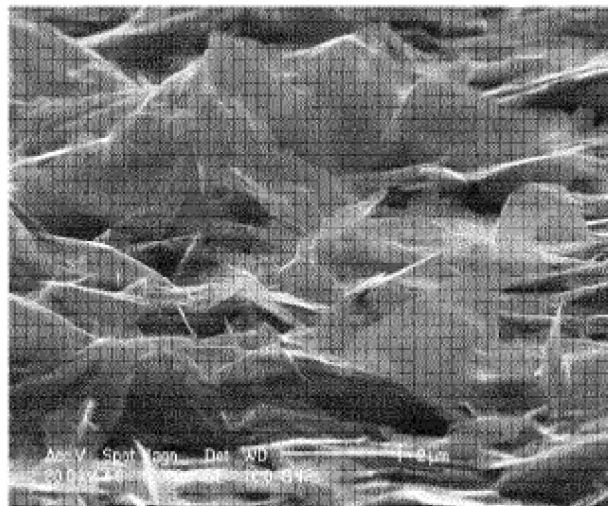


Fig. 9

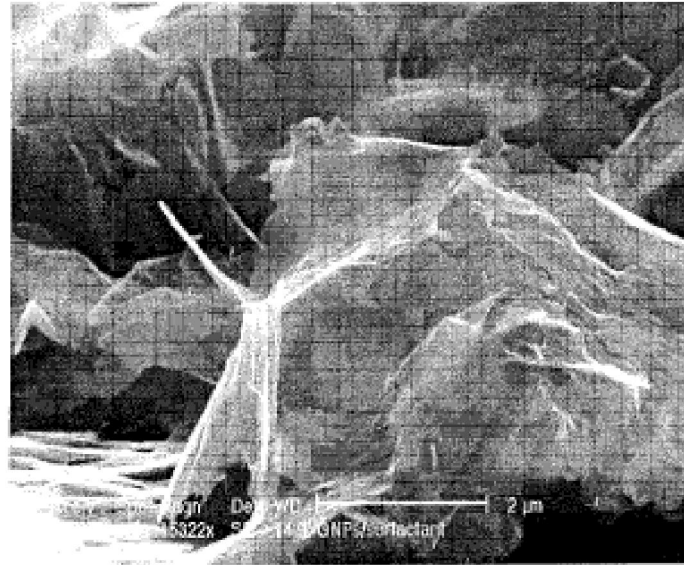


Fig. 10

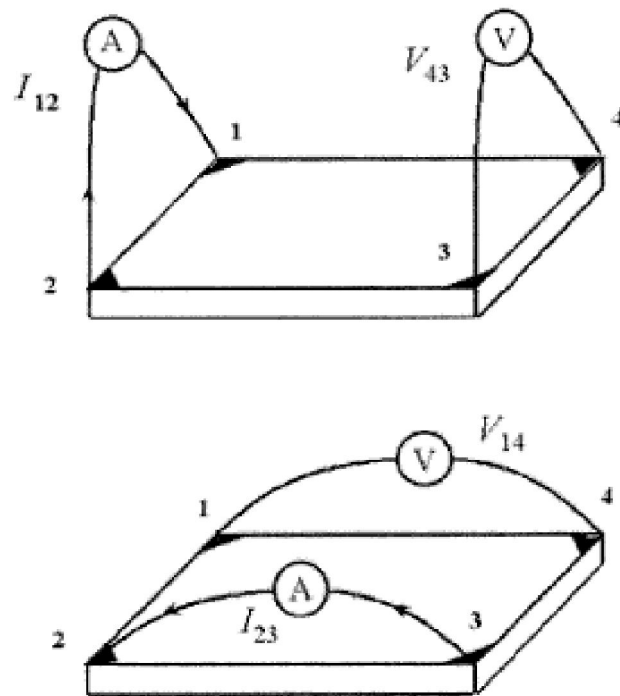


Fig. 11