



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0916723-4 A2



(22) Data do Depósito: 20/07/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 03/11/2020

(54) Título: MATERIAL SÓLIDO COMPÓSITO ELETRICAMENTE CONDUTOR E PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO

(51) Int. Cl.: H01B 1/22; C08K 13/06; C08K 3/08.

(30) Prioridade Unionista: 29/07/2008 FR 0804309.

(71) Depositante(es): UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III.

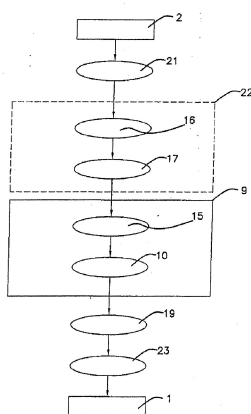
(72) Inventor(es): ANTOINE LONJON; ERIC DANTRAS; PHILIPPE DEMONT; COLETTE LACABANNE.

(86) Pedido PCT: PCT FR2009051442 de 20/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/012935 de 04/02/2010

(85) Data da Fase Nacional: 31/01/2011

(57) Resumo: MATERIAL SÓLIDO COMPÓSITO ELETRICAMENTE CONDUTOR E PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO A presente invenção se refere a um material sólido compósito eletricamente condutor que compreende: uma matriz sólida de material eletricamente isolante; uma carga de material eletricamente condutor; sendo o material caracterizado pela referida carga compreender nanopartículas, chamadas nanopartículas filiformes (1), as quais apresentam: um comprimento que se estende segundo uma direção principal de alongamento; duas dimensões, chamadas dimensões ortogonais, que se estendem segundo duas direções transversais ortogonais entre si e ortogonais à referida direção principal de alongamento, sendo as referidas dimensões ortogonais inferiores ao referido comprimento e inferiores a 500nm; e duas razões, chamadas fatores geométricos, entre o referido comprimento e cada uma das duas dimensões ortogonais, sendo os referidos fatores geométricos superiores a 50, sendo as referidas nanopartículas filiformes (1) distribuídas pelo volume da matriz sólida em uma quantidade por volume inferior a 10%, mais particularmente inferior a 5%.



RELATÓRIO DESCRITIVO

Pedido de patente de invenção para “MATERIAL SÓLIDO COMPÓSITO ELETRICAMENTE CONDUTOR E PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO”

5 A invenção se refere a um material sólido compósito eletricamente condutor, e a um processo de obtenção desse material.

Em inúmeras aplicações, busca-se obter materiais sólidos materiais sólidos compósitos que, de um lado, apresentem as vantagens dos materiais compósitos sobre os metais em termos de propriedades mecânicas
10 (especialmente a maior leveza com uma rigidez ou resistência equivalente), mas que, de outro lado, sejam condutores elétricos, isto é, apresentem uma condutividade elétrica superior a 1 S.m^{-1} , normalmente da ordem de 10^2 S.m^{-1} . Este é o caso em particular da fabricação de peças de suporte ou de estruturas (chassis, placas, etc.), de materiais (colas, junções) para a
15 montagem de peças estruturais, ou do revestimento (pinturas) de peças de veículos e mais particularmente de aeronaves e de veículos automotivos.

Em outras aplicações, busca-se obter materiais sólidos compósitos que sejam também condutores térmicos, isto é, que apresentem uma condutividade térmica superior a 10^{-4} W/mK . Este é o caso em
20 particular da fabricação de peças suscetíveis de serem aquecidas por efeito Joule, especialmente tendo em vista o seu descongelamento.

A invenção se estende também a um material compósito condensado de viscosidade elevada, especialmente colas, que apresentem tal condutividade térmica e/ou tal condutividade elétrica, porém que
25 permaneçam capazes de escoarem.

Já foi proposta a incorporação de cargas de partículas micrométricas ou nanométricas de materiais eletricamente condutores, especialmente de nanotubos de carbono, em materiais compósitos (WO

01/87193). No entanto, o problema que se apresenta é o de se obter uma condutividade suficiente sem degradação das propriedades mecânicas do material compósito. Com efeito, as melhores condutividades obtidas são da ordem de 10^{-1} S.m^{-1} com nanotubos de carbono com taxas de carregamento muito pequenas (cerca de 1% em volume) sem degradação significativa das propriedades mecânicas. Por outro lado, as condutividades máximas são obtidas pelo preço de uma quantidade volumétrica superior a 25%, normalmente da ordem de 50%, que modifica consideravelmente as propriedades mecânicas do material compósito obtido.

10 A invenção visa então a propor um material sólido compósito que apresente simultaneamente propriedades mecânicas comparáveis às dos materiais compósitos isolantes, porém com uma condutividade elétrica superior a 1 S.m^{-1} .

15 A invenção visa também a propor um material compósito que apresente propriedades mecânicas conservadas em relação aos materiais compósitos isolantes, mas também uma condutividade elétrica ampliada, especialmente por um fato de 2.000, em relação aos materiais compósitos isolantes.

20 Mais particularmente, a invenção visa a propor um material sólido compósito que apresente uma matriz sólida (homogênea ou compósita) de material eletricamente isolante, e uma condutividade elétrica superior a 1 S.m^{-1} , com as propriedades mecânicas finais do material sólido compósito de acordo com a invenção representando ao menos 90% das propriedades da matriz sólida.

25 A invenção visa ainda a propor um material compósito que apresente uma condutividade elétrica superior a 1 S.m^{-1} , porém no qual a sobrecarga em massa associada ao constituinte eletricamente condutor no material compósito não exceda 30%.

A invenção visa também a propor um processo de obtenção de um material de acordo com a invenção que seja simples, pouco custoso, de implementação rápida e respeite o meio-ambiente, permitindo a fabricação de peças de quaisquer formas com composições de materiais que também
5 possam ser diversas.

Com esta finalidade, a invenção se refere a um material sólido composto eletricamente condutor que compreende:

- uma matriz sólida de material eletricamente isolante,
- uma carga de material eletricamente condutor,

10 caracterizado pela referida carga compreender nanopartículas, chamadas nanopartículas filiformes, que apresentam:

- um comprimento que se estende segundo uma direção principal de alongamento,
- duas dimensões, chamadas dimensões ortogonais, que se
15 estendem segundo duas direções transversais ortogonais entre si e ortogonais à referida direção principal de alongamento, sendo as referidas dimensões ortogonais inferiores ao referido comprimento e inferiores a 500 nm, e

- duas razões, chamadas fatores geométricos, entre o
20 referido comprimento e cada uma das duas dimensões ortogonais, sendo os referidos fatores geométricos superiores a 50,

sendo as referidas nanopartículas filiformes distribuídas pelo volume da matriz sólida em uma quantidade por volume inferior a 10%, mais particularmente inferior a 5%.

25 Mais particularmente, um material de acordo com a invenção é vantajosamente caracterizado por uma ou mais das seguintes características:

- as duas dimensões ortogonais das nanopartículas filiformes estão compreendidas entre 50 nm e 300 nm, mais particularmente da ordem de 200 nm,

5 - as nanopartículas filiformes apresentam um comprimento superior a 1 μm , particularmente compreendido entre 30 μm e 300 μm , e mais particularmente da ordem de 50 μm ,

- as duas dimensões ortogonais das nanopartículas filiformes são iguais ao diâmetro da seção transversal reta das nanopartículas filiformes,

10 - as nanopartículas filiformes apresentam dois fatores geométricos superiores a 50, mais particularmente da ordem de 250,

- as nanopartículas filiformes são formadas por um material escolhido a partir do grupo que consiste em ouro, prata, níquel, cobalto, cobre e suas ligas, em estado não oxidado,

15 - as nanopartículas filiformes são formadas por um material metálico não oxidado,

- ele compreende uma quantidade de nanopartículas filiformes compreendida entre 0,5% e 5% em volume,

- a matriz sólida é feita de um material polimérico,

20 - a matriz sólida compreende ao menos um material polimérico sólido, especialmente selecionado dentre materiais termoplásticos, materiais reticuláveis, em particular materiais termocuráveis.

Ao longo de todo o texto:

25 - uma “nanopartícula filiforme” no contexto da invenção é especialmente uma nanovara ou um nanofio. Em particular, as duas dimensões ortogonais de uma nanopartícula filiforme são o diâmetro de sua

seção transversal reta. Uma nanopartícula filiforme pode ainda ser uma fita na qual as duas dimensões ortogonais da nanopartícula filiforme de acordo com a invenção são a sua largura (primeira dimensão ortogonal) e a sua espessura (segunda dimensão ortogonal).

5 - a expressão “fator geométrico” é a razão entre o comprimento de uma nanopartícula filiforme e uma das duas dimensões ortogonais da referida nanopartícula filiforme. A título de exemplo, um fator geométrico igual a 200 para uma nanopartícula filiforme de forma globalmente cilíndrica de revolução significa que o seu comprimento é
10 substancialmente igual a 200 vezes o seu diâmetro médio. Em qualquer caso, uma nanopartícula filiforme tem uma forma globalmente alongada na qual as razões de sua maior dimensão (o seu comprimento) com cada uma das duas dimensões ortogonais são superiores a 50.

Em particular, o metal que forma as nanopartícula filiformes é
15 selecionado a partir do grupo formado por metais não oxidáveis e por metais suscetíveis de formar por oxidação uma camada estabilizada de metal oxidado se estendendo sobre a superfície das nanopartículas filiformes e adaptada para proteger da oxidação o metal subjacente não oxidado. Assim, um metal suscetível de formar por oxidação uma camada
20 superficial de espessura limitada preservando da oxidação o metal subjacente é adaptada para formar um material compósito de condutividade elétrica elevada após a eliminação da camada superficial oxidada. Esses metais são especialmente os metais cuja oxidação superficial leva à formação de uma camada superficial, chamada camada de passivação,
25 protetora em relação à oxidação.

Vantajosamente e de acordo com a invenção, o material apresenta uma condutividade elétrica superior a 1 S.m^{-1} , especialmente da ordem de 10^2 S.m^{-1} . Em particular, este material de acordo com a invenção compreende uma quantidade de nanopartículas filiformes da ordem de 5%

em volume e uma condutividade elétrica da ordem de 10^2 S.m^{-1} . Mais particularmente e de acordo com a invenção, tal material compreende uma quantidade de nanopartículas filiformes da ordem de 5% em volume, uma condutividade elétrica da ordem de 10^2 S.m^{-1} , e propriedades mecânicas
5 finais substancialmente preservadas (especialmente em mais de 90%) em relação à matriz sólida.

A invenção se estende a um processo de obtenção de um material de acordo com a invenção. A invenção se refere então a um processo de obtenção de um material sólido compósito condutor
10 caracterizado pela realização de uma dispersão de nanopartículas filiformes de material eletricamente condutor que apresentam um comprimento, se estendendo segundo uma direção principal de alongamento, duas dimensões, chamadas dimensões ortogonais, se estendendo segundo duas direções transversais ortogonais entre si e ortogonais à referida direção
15 principal de alongamento, sendo as referidas dimensões ortogonais inferiores ao referido comprimento e inferiores a 500 nm, e duas razões, chamadas fatores geométricos, entre o comprimento e cada uma das duas dimensões ortogonais, sendo os referidos fatores geométricos superiores a 50, em uma composição líquida precursora de uma matriz sólida de
20 material eletricamente isolante, de modo a se obter uma quantidade em volume de nanopartículas filiformes no material compósito inferior a 10%, especialmente inferior a 5%.

Vantajosamente e de acordo com a invenção, são utilizadas nanopartículas filiformes cujos dois fatores geométricos sejam superiores a
25 50, em particular compreendidos entre 50 e 5.000, mais particularmente compreendidos entre 100 e 1.000, particularmente e vantajosamente da ordem de 250.

Vantajosamente e de acordo com a invenção, realiza-se uma dispersão das nanopartículas filiformes em um solvente líquido, mistura-se

esta dispersão na composição líquida precursora, e elimina-se o solvente líquido. O referido solvente líquido é de preferência selecionado dentre solventes não suscetíveis de oxidar as nanopartículas filiformes, ou que as oxidem parcialmente e de forma limitada.

5 Além disso, vantajosamente e de acordo com a invenção, a matriz sólida compreende ao menos um material polimérico, a composição líquida precursora é uma solução do referido material polimérico em um solvente líquido selecionado dentre o solvente da dispersão de nanopartículas filiformes, e solventes miscíveis com o solvente da
10 dispersão de nanopartículas filiformes. A dispersão de nanopartículas filiformes pode vantajosamente ser incorporada à referida composição líquida precursora durante uma etapa de fabricação da matriz sólida.

Vantajosamente e de acordo com a invenção, a matriz sólida compreende ao menos um material termoplástico, e a composição líquida precursora é formada pela matriz sólida em estado fundido. Em uma
15 variante, vantajosamente e de acordo com a invenção, a matriz sólida compreende ao menos um material termocurável, e a composição líquida precursora é formada por ao menos uma composição líquida contida na composição do material termocurável.

20 Vantajosamente e de acordo com a invenção, a matriz sólida compreende ao menos um material reticulado, em particular termorreticulado, e a composição líquida precursora é formada por ao menos uma composição líquida contida na composição do material reticulável, em particular termorreticulável.

25 Além disso, vantajosamente e de acordo com a invenção, a dispersão de nanopartículas filiformes na composição líquida precursora é submetida a ultra-som.

Além disso, vantajosamente, em um processo de acordo com a invenção, são utilizadas nanopartículas filiformes com ao menos uma das características mencionadas acima. Vantajosamente e de acordo com a invenção, utiliza-se uma quantidade de nanopartículas filiformes compreendida entre 0,5% e 5% em volume. É utilizada uma quantidade de nanopartículas filiformes metálicas substancialmente compreendida entre 0,5% e 5,0%, adaptada para atenuar o aumento da massa do material compósito e preservar ao mesmo tempo, de um lado, um valor de condutividade elétrica elevado, especialmente superior a 1 S.m^{-1} e, de outro lado, as propriedades mecânicas do material polimérico inicial.

A invenção permite pela primeira vez a obtenção de um material sólido compósito de propriedades mecânicas correspondentes ao menos substancialmente às de uma matriz sólida isolante (homogênea ou compósita), com uma condutividade elétrica elevada, superior a 1 S.m^{-1} , normalmente da ordem de 10^2 S.m^{-1} . Um material de acordo com a invenção pode portanto vantajosamente substituir os materiais metálicos tradicionalmente utilizados (aços, ligas leves, etc.), especialmente para a construção de peças de suporte e/ou de estruturas de veículos, particularmente de aeronaves, ou ainda de edifícios.

Um material compósito de acordo com a invenção pode então ser utilizado, como exemplo de cola ou de junção, para a fabricação de montagens coladas. Em particular, um material compósito de acordo com a invenção é adaptado para permitir a realização de uma cola compósita condutora.

Um material compósito de acordo com a invenção pode então ser utilizado, como exemplo de revestimento compósito, para a fabricação de pinturas compósitas de condutividade elétrica volumétrica elevada, especialmente superior a 1 S.m^{-1} , normalmente da ordem de 10^2 S.m^{-1} , e

de resistência superficial (uma unidade normalizada de acordo com as normas ASTM D257.99 e ESDSTM 11.11.2001) inferior a $10.000 \Omega/m^2$.

Vantajosamente, um material compósito de acordo com a invenção é adaptado para permitir a realização de peças quentes, especialmente por efeito Joule, das quais uma aplicação é, a título de exemplo não limitativo, o descongelamento de superfícies.

Outros objetivos, características e vantagens da invenção surgirão a partir da leitura da descrição a seguir, que se refere aos desenhos anexos e aos exemplos seguintes a título não limitativo, nos quais:

- 10 - a Figura 1 é um esquema sinóptico descritivo de um processo de fabricação de nanopartículas 1 filiformes metálicas,
- a Figura 2 é um esquema em perspectiva de um dispositivo de implementação de um processo de fabricação de nanopartículas 1 filiformes metálicas,
- 15 - a Figura 3 é uma vista em corte de um detalhe de um dispositivo de eletrodeposição de acordo com a invenção, e
- a Figura 4 é um organograma geral de um processo de acordo com a invenção.

Em um processo de fabricação de nanopartículas 1 filiformes metálicas de acordo com a invenção, ilustrado na Fig. 1, utiliza-se uma membrana 2 sólida que apresenta canais 3 paralelos que atravessam e passam sobre duas faces principais da referida membrana 2. Por exemplo, a membrana 2 é uma camada porosa obtida por anodização de um substrato de alumínio, por exemplo, de espessura substancialmente da ordem de 50 μmm , e que apresenta poros cujo diâmetro médio da seção reta paralela às faces principais da camada porosa é, por exemplo, da ordem de 200 nm. A membrana 2 é, por exemplo, uma membrana de filtração de alumínio (*Porous Anodised Alumina*, Whatman, Ref. 6809-5022 ou 6809-5002). Em

um processo de acordo com a invenção, a espessura da membrana 2 e sua porosidade média são adaptadas para permitir a fabricação de nanopartículas 1 filiformes metálicas que apresentem uma dimensão inferior a 500 nm e um fator geométrico elevado, especialmente superior a 50.

É realizada uma etapa 21 de aplicação de uma camada 14 de prata metálica sobre uma das faces principais da referida membrana 2, sendo a referida camada 14 adaptada para fechar os canais 3 sobre a face catódica da membrana 2 e para formar um contato eletricamente condutor entre uma placa 6 de metal condutora, por exemplo, de cobre ou de prata, que forma o catodo de um dispositivo de eletrodeposição e a membrana 2. Essa aplicação é realizada por quaisquer meios apropriados, especialmente por pulverização catódica ou “*sputtering*” de um substrato de prata sobre a face catódica da membrana 2.

É formada uma ligação elétrica condutora entre a placa 6 que forma o catodo do dispositivo de eletrodeposição e a face catódica da membrana 2 por contato da camada 14 de prata da membrana 2 com a placa 6 que forma o catodo. Essa ligação eletricamente condutora é realizada selando-se a membrana 2 e a placa 6 por meios mecânicos e/ou adesivos, especialmente pela laca de prata.

Um anodo 7 é disposto à frente da face da membrana 2, opostamente ao catodo. O anodo 7, o catodo 6 e a membrana 2 são mergulhados em um banho 4 eletrolítico. O anodo 7 é formado por um fio metálico sólido, especialmente por um fio constituído pelo metal sólido a ser eletrodepositado, e cujo diâmetro seja da ordem de 1 mm. No entanto, em um dispositivo de implementação de um processo de acordo com a invenção, o anodo 7 pode ser formado por uma fita, uma grade ou uma placa. O anodo 7 apresenta a mesma composição química do metal que forma os cátions do banho de eletrodeposição. O anodo 7 é disposto

paralelamente à superfície acessível da membrana 2 e a uma distância da ordem de 1 cm da superfície acessível da membrana 2 sólida.

Nesse dispositivo, ilustrado na Fig. 2, o anodo 7 é ligado ao terminal positivo de um gerador de corrente contínua, e o catodo 6 é ligado ao terminal negativo desse gerador.

Nesta configuração, o dispositivo de eletrodeposição assim formado, ilustrado na Fig. 2, é adaptado para permitir o estabelecimento de uma corrente estável durante a eletrodeposição, e a formação de nanopartículas 1 filiformes com fator geométrico elevado e de grande condutividade nos canais 3 da membrana 2.

O dispositivo de eletrodeposição compreende ainda meios de agitação e homogeneização do banho 4 de eletrodeposição. Esses meios de agitação e de homogeneização compreendem por exemplo um corpo magnético de agitação colocado no banho de eletrodeposição de tal modo que este corpo não entre em contato com a membrana 2 sólida nem com o fio metálico que forma o anodo 7. Além disso, o banho 4 de eletrodeposição é mantido em uma temperatura predeterminada inferior a 80°, especialmente compreendida entre 40°C e 60°C, em particular da ordem de 50°C para a eletrodeposição de ouro, por aquecimento do banho 4 de eletrodeposição por um corpo 25 de aquecimento disposto sob a placa 6 que forma o catodo.

Em uma etapa preliminar de eletrodeposição, é formada uma camada 18 de início de crescimento, realizando-se uma eletrodeposição com um banho de eletrodeposição formado por uma solução que contém espécies catiônicas do níquel, especialmente uma solução, chamada solução de Watts, que contém cátions Ni^{2+} . Essa eletrodeposição do metal iniciador se realiza no fundo dos canais 3 da membrana 2 a partir da camada 14 de prata que os envolve. Essa

eletrodeposição é realizada de modo que a espessura da camada 18 de início de crescimento obtida seja por exemplo da ordem de 3 μm . Tal camada de níquel é obtida ao fim da etapa 16 preliminar de eletrodeposição com uma duração da eletrodeposição substancialmente da ordem de 5 minutos para um valor médio de corrente elétrica da ordem de 80 mA.

Em uma etapa 17 subsequente de eletrodeposição de nanopartículas 1 filiformes metálicas, o banho eletrolítico anterior é substituído por um banho que compreenda a(s) espécie(s) metálica(s) das nanopartículas 1 filiformes metálicas a serem preparadas e uma eletrodeposição desses metais é realizada especialmente com uma tensão entre o catodo 6 e o anodo 7 do dispositivo de eletrodeposição, por exemplo, para a eletrodeposição de ouro, de valor inferior a 1 V, especialmente da ordem de 0,7 V. Nessas condições, a intensidade inicial da corrente no dispositivo de eletrodeposição é sensivelmente da ordem de 3,5 mA. Durante o depósito do metal das nanopartículas 1 filiformes metálicas, a intensidade da corrente diminui até atingir um valor da ordem de 0,9 mA. É formado assim um material compósito formado por uma camada de alumínio cujos poros formam uma moldura de nanopartículas 1 filiformes metálicas. As nanopartículas 1 filiformes formadas apresentam uma estrutura metálica próxima da estrutura do metal sólido, e apresentam as propriedades condutoras do metal sólido. As nanopartículas 1 filiformes metálicas assim obtidas apresentam um fator geométrico elevado. As nanopartículas 1 filiformes metálicas assim obtidas apresentam um comprimento correspondente ao dos canais, por exemplo, superior a 40 μm , especialmente da ordem de 50 μm .

Em um processo de acordo com a invenção, ilustrado na Fig. 1, dissocia-se em seguida a membrana 2 e a placa 6 que forma o catodo do dispositivo de eletrodeposição de modo a liberar a face principal da referida membrana 2 que apresenta a camada 14 de prata.

Durante o tratamento 9 de dissolução posterior, é realizada uma etapa 15 de ataque ácido da camada 14 de prata então exposta, e da camada 18 de início de crescimento feita de níquel. Essa etapa 15 de ataque ácido é realizada tampando-se a superfície da membrana 2 com um algodão embebido em uma solução de ácido nítrico em uma concentração em massa de 68%. Pode-se assim realizar essa etapa 15 de ataque ácido através de qualquer método apropriado adaptado para permitir a dissolução da prata e do níquel sem todavia permitir substancialmente a dissolução do alumínio da membrana 2 sólida. Assim, elimina-se a camada 14 de prata e ao menos uma parte da espessura da camada 18 de níquel enquanto se preserva as nanopartículas 1 filiformes metálicas do referido ataque 15 ácido.

É realizada em seguida uma etapa 10 de ataque alcalino e de dissolução da membrana 2 que compreende as nanopartículas 1 filiformes metálicas, em condições adaptadas para permitir um ataque básico e uma solubilização do alumínio da membrana 2 sólida em um banho de dissolução alcalina, ao mesmo tempo preservando-se o metal das nanopartículas 1 filiformes metálicas.

A membrana 2 que compreende as nanopartículas 1 filiformes metálicas é, por exemplo, imersa em um banho formado por uma solução aquosa alcalina de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio, na temperatura ambiente, especialmente em uma temperatura compreendida entre 20°C e 25°C. É escolhida uma concentração do sal alcalino na solução compreendida entre 0,1 g/l e a concentração de saturação da solução, especialmente uma concentração substancialmente da ordem de 48 g/l. Com uma duração de tratamento de 15 minutos em uma solução de hidróxido de sódio a 48 g/l, o alumínio da membrana 2 é completamente solubilizado na solução aquosa de hidróxido de sódio e as nanopartículas 1 filiformes metálicas sólidas são liberadas em suspensão na referida solução aquosa de hidróxido de sódio.

É particularmente vantajoso, em um processo de acordo com a invenção, separar, de um lado, a solução aquosa alcalina contendo o excesso de hidróxido de sódio e o alumínio solubilizado e, de outro lado, as nanopartículas 1 filiformes metálicas para permitir a utilização posterior das nanopartículas 1 filiformes metálicas. Essa separação 19 é realizada por filtração das nanopartículas 1 filiformes metálicas e da solução aquosa alcalina utilizando-se uma membrana de poliamida que apresente uma porosidade da ordem de 0,2 μm . Utiliza-se uma membrana de nylon WHATMAN (Ref. 7402-004) na qual as nanopartículas 1 filiformes metálicas ficam retidas. Essa etapa de separação 19 é realizada por filtração por quaisquer meios apropriados, por exemplo, meios de filtração a vácuo ou na pressão atmosférica. É realizada em seguida, sobre a membrana de poliamida, uma etapa de lavagem das nanopartículas 1 filiformes metálicas com uma quantidade de água destilada adaptada para permitir a eliminação da solução aquosa alcalina e do alumínio solubilizado. É evidentemente preferível não deixar as nanopartículas 1 filiformes metálicas em contato direto com o oxigênio do ar para minimizar os riscos de oxidação das nanopartículas 1 filiformes metálicas.

A fim de pesar a massa das nanopartículas 1 filiformes metálicas produzida durante um processo de fabricação de acordo com a invenção, é realizada uma lavagem das nanopartículas 1 filiformes metálicas com um solvente volátil, especialmente um solvente selecionado dentre acetona e etanol. As nanopartículas 1 filiformes metálicas em seguida são secas por aquecimento a uma temperatura superior à temperatura de ebulição do solvente volátil, especialmente a 60°C para a acetona.

É preferível conservar as nanopartículas 1 filiformes metálicas ao abrigo do ar em um solvente usual, por exemplo, selecionado dentre o grupo formado por água, acetona e tolueno. As nanopartículas 1 filiformes

metálicas são dispersas no solvente de modo a impedir a formação de agregados de nanopartículas 1 filiformes metálicas. Vantajosamente, as nanopartículas 1 filiformes metálicas são dispersas no solvente por um tratamento 23 da suspensão de nanopartículas 1 filiformes no meio líquido em um banho de ultra-som de frequência substancialmente da ordem de 20 KHz para uma potência da ordem de 500 W.

Em um processo de fabricação de um material 33 sólida compósito eletricamente condutor de acordo com a invenção, ilustrado na Fig. 4, é realizada uma dispersão de nanopartículas 1 filiformes metálicas em estado não oxidado, apresentando uma dimensão inferior a 500 nm e um fator geométrico elevado – especialmente superior a 50 – em uma composição 30 líquida precursora de uma matriz sólida. A composição líquida 30 é selecionada a partir do grupo formado por polímeros isolantes elétricos termoplásticos e polímeros isolantes elétricos termocuráveis. Por exemplo, seleciona-se um isolante elétrico termoplástico no grupo formado por poliamida e copolímeros de polifluoreto de vinilideno (PVDF) e de trifluoroetileno (TRFE). Um copolímero PVDF-TRFE apresenta vantajosamente uma condutividade intrínseca da ordem de 10^{-12} S.m⁻¹. A dispersão é realizada pela mistura 31, de um lado, de uma suspensão de nanopartículas 1 filiformes metálicas em estado não oxidado em um meio líquido formado por um solvente e, de outro lado, de uma composição líquida obtida pela solubilização de um polímero isolante elétrico no mesmo solvente. Por exemplo, dissolve-se uma quantidade de um copolímero de PVDF-TRFE em uma quantidade de acetona e introduz-se uma quantidade da suspensão de nanopartículas 1 filiformes na acetona. Essa mistura é realizada de modo que a proporção volumétrica de nanopartículas 1 filiformes metálicas e de copolímero seja inferior a 10%, em particular próxima de 5%. A mistura de nanopartículas 1 filiformes e da composição 30 de PVDF-TRFE é homogeneizada na acetona. É possível

aprimorar a dispersão de nanopartículas 1 filiformes sólidas na mistura líquida por um tratamento da suspensão com ultra-som.

É realizada posteriormente uma etapa 32 de eliminação do solvente. Essa etapa de eliminação do solvente é realizada por quaisquer
5 meios apropriados, especialmente por evaporação do solvente na pressão atmosférica, em particular a quente, ou também por evaporação sob pressão reduzida. É obtido um compósito formado por uma dispersão de nanopartículas 1 filiformes em uma matriz sólida de PVDF-TRFE.

É realizada em seguida uma etapa 33 de moldagem do material
10 sólido compósito de acordo com a invenção. Essa moldagem é realizada por quaisquer meios apropriados e especialmente por prensagem e/ou moldagem a quente.

Em um processo de acordo com a invenção, são utilizadas nanopartículas 1 filiformes metálicas suscetíveis de serem obtidas por um
15 processo de fabricação ilustrado na Fig. 1. Tais nanopartículas filiformes 1 metálicas, também chamadas nanofios, de fator geométrico superior a 50, são preparadas por um processo de eletrodeposição de prata nos canais de uma membrana sólida porosa, conforme descrito nos Exemplos 1 a 5.

Exemplo 1 – Preparação de nanofios de ouro

20 Uma membrana de filtração de alumínio (Porous Anodised Alumina, Whatmann, Ref. 6809-5022 ou 6809-5002) é tratada por pulverização catódica com prata de forma a depositar um filme de prata que cobre a superfície da membrana de filtração. A face da membrana sólida revestida de prata (superfície condutora catódica) é aplicada sobre a placa
25 que forma o catodo de um dispositivo de eletrodeposição de modo a formar um contato eletricamente condutor entre a placa que forma o catodo e a superfície com prata da membrana de filtração. É depositada em seguida, durante a etapa preliminar de eletrodeposição, a primeira camada de início

de crescimento a partir de uma solução eletrolítica de Watts contendo íons Ni^{2+} . A intensidade da corrente estabelecida entre o anodo e o catodo é controlada de modo que seu valor se mantenha em 80 mA durante 5 minutos na temperatura ambiente. É obtido assim, no fundo dos poros abertos da membrana sólida, um depósito de níquel metálico de espessura substancialmente da ordem de 3 μm . Realiza-se uma lavagem dos canais da membrana sólida de forma a extrair dos canais os cátions metálicos do banho de eletrodeposição da etapa preliminar de eletrodeposição.

Para a etapa de eletrodeposição de nanofios de ouro, substitui-se o anodo de níquel do dispositivo de eletrodeposição por um anodo de ouro e substitui-se a solução de Watts por uma solução de ouro complexada com ânions tiosulfato-tiosulfato sem cianeto. Uma eletrodeposição é realizada sob uma tensão de 0,7 V e a temperatura da solução eletrolítica é mantida em um valor próximo de 50°C, sob agitação magnética. Nessas condições, a intensidade inicial da corrente elétrica é substancialmente da ordem de 3,5 mA e diminui durante o depósito até um valor da ordem de 0,9 mA. A face catódica da membrana sólida é tratada por imersão da membrana sólida em uma solução aquosa de ácido nítrico em uma concentração em massa de 680 g/l. A membrana sólida contendo nanopartículas metálicas é em seguida imersa em uma solução aquosa de soda a uma concentração de 48 g/l. Após 15 minutos de tratamento, os nanofios de ouro são liberados na solução de soda. Os nanofios de ouro liberados e a solução alcalina são então separados por filtração. Os nanofios de ouro são lavados com acetona. É preferível armazenar os nanofios de ouro assim preparados no mesmo solvente. São obtidos 25 mg de nanofios de ouro por cm^2 de membrana sólida. Esses nanofios de ouro apresentam um diâmetro médio da ordem de 200 nm e um comprimento da ordem de 50 μm para um fator geométrico substancialmente próximo de 250.

Exemplo 2 – Preparação de nanofios de níquel

É preparada, como descrito no Exemplo 1, uma membrana de filtração de alumínio que apresenta um filme de prata sobre sua face catódica e uma camada de início de crescimento de níquel.

Para a etapa de eletrodeposição de nanofios de níquel, mantém-se o anodo de níquel do dispositivo de eletrodeposição e a solução de Watts. Uma eletrodeposição é realizada sob uma tensão compreendida entre 3 V e 4 V e a temperatura da solução eletrolítica é mantida em um valor próximo da temperatura ambiente sem agitação da solução eletrolítica. Nessas condições, são obtidos nanofios de níquel de comprimento substancialmente da ordem de 50 μm em 40 minutos com uma intensidade inicial de corrente elétrica entre o anodo e o catodo da ordem de 180 mA, em 60 minutos com uma intensidade inicial de corrente elétrica entre o anodo e o catodo da ordem de 98 mA, em 90 minutos com uma intensidade inicial de corrente elétrica entre o anodo e o catodo da ordem de 65 mA.

São eliminados, da mesma maneira que no Exemplo 1, a prata e o níquel superficial da membrana sólida e os nanofios de níquel são liberados por tratamento alcalino. São obtidos 12 mg de nanofios de níquel por cm^2 de membrana sólida. Esses nanofios de níquel apresentam um diâmetro médio da ordem de 200 nm e um comprimento da ordem de 50 μm para um fator geométrico próximo de 250.

Exemplo 3 – Preparação de nanofios de cobalto

É preparada, como descrito no Exemplo 1, uma membrana de filtração de alumínio que apresenta um filme de prata sobre sua face catódica e uma camada de início de crescimento de níquel.

Para a etapa de eletrodeposição de nanofios de cobalto, é utilizado um anodo de cobalto e uma solução aquosa de sulfato de cobalto (Co^{2+}). Com o cobalto apresentando um torque eletroquímico próximo ao

do níquel, uma eletrodeposição é realizada sob uma tensão compreendida entre 3 V e 4 V e a temperatura da solução eletrolítica é mantida em um valor próximo da temperatura ambiente sem agitação da solução eletrolítica. Nessas condições, são obtidos nanofios de cobalto de comprimento substancialmente da ordem de 50 μm em 40 minutos com uma intensidade inicial de corrente elétrica entre o anodo e o catodo da ordem de 180 mA, em 60 minutos com uma intensidade inicial de corrente elétrica da ordem de 98 mA, em 90 minutos com uma intensidade inicial de corrente elétrica da ordem de 65 mA.

10 São eliminados, da mesma maneira que no Exemplo 1, a prata e o níquel superficial da membrana sólida e os nanofios de cobalto são liberados por tratamento alcalino.

Exemplo 4 – Preparação de nanofios de prata

15 É preparada, como descrito no Exemplo 1, uma membrana de filtração de alumínio que apresenta um filme de prata sobre sua face catódica e uma camada de início de crescimento de níquel.

Para a etapa de eletrodeposição de nanofios de prata, é utilizado um anodo de prata e uma solução aquosa de sulfito de prata. Uma eletrodeposição é realizada sob uma tensão próxima de 0,25 V e a temperatura da solução eletrolítica é mantida em um valor próximo de 30°C sob agitação da solução eletrolítica. Nessas condições, são obtidas nanopartículas de prata de comprimento substancialmente da ordem de 50 μm em 180 minutos com uma intensidade inicial de corrente elétrica entre o anodo e o catodo da ordem de 9 mA.

25 São eliminados, da mesma maneira que no Exemplo 1, a prata e o níquel superficial da membrana sólida e os nanofios de prata são liberados por tratamento alcalino.

Exemplo 5 – Preparação de nanofios de cobre

É preparada, como descrito no Exemplo 1, uma membrana de filtração de alumínio que apresenta um filme de prata sobre sua face catódica e uma camada de início de crescimento de níquel.

Para a etapa de eletrodeposição de nanofios de cobre, é utilizado um anodo de cobre e uma solução aquosa de sulfato de cobre (Cu^{2+}). Uma eletrodeposição é realizada sob uma tensão próxima de 0,5 V, em particular de 0,6 V, e a temperatura da solução eletrolítica é mantida em um valor próximo da temperatura ambiente e sem agitação da solução eletrolítica. Nessas condições, são obtidas nanopartículas de cobre de comprimento substancialmente da ordem de 50 μm em 30 minutos com uma intensidade inicial de corrente elétrica entre o anodo e o catodo da ordem de 100 mA.

São eliminados, da mesma maneira que no Exemplo 1, a prata e o níquel superficial da membrana sólida e os nanofios de cobre são liberados por tratamento alcalino.

Exemplo 6 – Preparação de um material compósito condutor baseado em uma matriz termoplástica (PVDF-TRFE)

São dispersos 250 mg de nanopartículas de ouro (nanofios de ouro obtidos segundo o Exemplo 1) em 15 ml de acetona e a suspensão obtida é submetida a um tratamento de ultra-som em um banho de ultra-som de frequência substancialmente da ordem de 20 KHz, para uma potência dispersa da ordem de 500 W. Por outro lado, são solubilizados 443 mg de PVDF-TRFE em 10 ml de acetona, e a suspensão de nanofios de ouro é introduzida na solução de PVDF-TRFE. Essa mistura é homogeneizada por tratamento de ultra-som em uma frequência da ordem de 20 KHz, para uma potência dispersa da ordem de 500 W, de modo a preservar a estrutura dos nanofios. A acetona é eliminada da mistura por evaporação da cetona sob pressão reduzida em um evaporador rotativo, e o

material compósito obtido é prensado de modo a se obter um filme polimérico de 150 μm de espessura. A taxa de carregamento de nanopartículas de ouro no material compósito assim obtido é próxima de 5% em volume. Tal carregamento de 5% em volume de nanopartículas de

5 ouro no material compósito corresponde a um aumento da massa de 30% do material compósito. A condutividade do material compósito é de 10^2 S.m^{-1} . Além disso, e de um modo particularmente vantajoso, o limite de percolação de tal material compósito, abaixo do qual o material perde sua condutividade, é da ordem de 2% (em volume).

10 Para efeito de comparação, para se atingir esta condutividade de 10^2 S.m^{-1} com uma composição de partículas micrométricas de fator geométrico inferior a 50 em um copolímero de PVDF-TRFE, a taxa de carregamento volumétrico deve ser de ao menos 28%, e o aumento da massa do material compósito seria da ordem de 70% afetando

15 sensivelmente as propriedades mecânicas do compósito final.

Exemplo 7 – Preparação de um material compósito condutor baseado em uma matriz termocurável (resina epóxi)

São dispersos 250 mg de nanopartículas de prata (nanofios de prata) em 15 ml de acetona e a suspensão obtida é submetida a um

20 tratamento de ultra-som em um banho de ultra-som de frequência substancialmente da ordem de 20 KHz, para uma potência dispersa da ordem de 500 W. Por outro lado, são solubilizados 515 mg de resina epóxi do tipo DGEBA (éter diglicídico de bisfenol-A) com um agente de cura formado por uma amina em 10 ml de acetona, e a suspensão de nanofios de

25 prata é introduzida na solução de resina epóxi. A mistura é homogeneizada por agitação mecânica e depois por tratamento de ultra-som em uma frequência da ordem de 20 KHz, para uma potência dispersa da ordem de 500 W, de modo a preservar a estrutura dos nanofios. A acetona é eliminada da mistura por evaporação da cetona sob pressão reduzida em

um evaporador rotativo. A suspensão homogênea de nanofios de prata é em seguida desgaseificada na matriz de epóxi sob pressão inferior à pressão atmosférica e é realizada a polimerização da resina e do agente de cura na temperatura ambiente.

5 A taxa de carregamento de nanofios de prata no material compósito assim obtido é próxima de 5% em volume. Tal carregamento de 5% em volume de nanopartículas de prata no material compósito corresponde a um aumento da massa de 33% do material compósito. A condutividade do material compósito é de 10^2 S.m^{-1} . Além disso, e de um modo particularmente vantajoso, o limite de percolação de tal material compósito, abaixo do qual o material não é eletricamente condutor, é da ordem de 2% (em volume).

15 Para efeito de comparação, para se atingir esta condutividade de 10^2 S.m^{-1} com uma composição de partículas micrométricas de fator geométrico inferior a 50 em uma resina epóxi do tipo DGEBA, a taxa de carregamento volumétrico deve ser de ao menos 20%, e o aumento da massa do material compósito seria da ordem de 70%.

Exemplo 8 – Preparação de um filme compósito condutor baseado em uma matriz termoplástica (PEEK: polieteretercetona)

20 São colocados 1 g de nanopartículas de prata (nanofios de prata), cuja fabricação é descrita no Exemplo 4, e 2,35 g de pó de PEEK na tremonha de uma extrusora de rosca dupla levada à temperatura de 400°C. O compósito extruído é moldado, em uma prensa, na temperatura de 400°C, de modo a formar um filme de 150 μm de espessura, e depois é resfriado na temperatura ambiente. A taxa de carregamento de nanopartículas de prata do filme compósito assim obtido é próxima de 5% em volume e da ordem de 30% em massa. A condutividade elétrica do filme compósito é de 10^2 S.m^{-1} .

Exemplo 9 – Preparação de um revestimento compósito condutor baseado em uma matriz de poliuretano

São dispersos 250 mg de nanopartículas de prata (nanofios de prata), cuja fabricação é descrita no Exemplo 4, em uma composição de polióis, e a suspensão obtida é submetida a um tratamento de ultra-som em um banho de ultra-som de frequência substancialmente da ordem de 20 KHz, para uma potência dispersa da ordem de 500 W. É acrescentado em seguida à suspensão um agente de cura do tipo isocianato. A soma da massa do poliól e da massa do agente de cura é de 488 mg. A aplicação do revestimento compósito é idêntica à do revestimento de poliuretano que não contém nanopartículas de prata. A suspensão precursora do revestimento compósito pode ser aplicada, como uma pintura, com pincel ou por projeção.

A taxa de carregamento de nanofios de prata no revestimento compósito assim obtido é próxima de 5% em volume e da ordem de 34% em massa. A condutividade do revestimento compósito é da ordem de 10^2 S.m⁻¹ e sua resistividade superficial é inferior a $10 \Omega/\text{m}^2$.

REIVINDICAÇÕES

1. Material sólido compósito eletricamente condutor que compreende:

- uma matriz sólida de material eletricamente isolante,
- uma carga de material eletricamente condutor,

caracterizado pela referida carga compreender nanopartículas, chamadas nanopartículas filiformes (1), as quais apresentam:

- um comprimento que se estende segundo uma direção principal de alongamento,

- duas dimensões, chamadas dimensões ortogonais, que se estendem segundo duas direções transversais ortogonais entre si e ortogonais à referida direção principal de alongamento, sendo as referidas dimensões ortogonais inferiores ao referido comprimento e inferiores a 500 nm, e

- duas relações, chamadas fatores geométricos, entre o referido comprimento e cada uma das duas dimensões ortogonais, sendo os referidos fatores geométricos superiores a 50,

sendo as referidas nanopartículas filiformes (1) distribuídas pelo volume da matriz sólida em uma quantidade por volume inferior a 10%, mais particularmente inferior a 5%.

2. Material de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelas** duas dimensões ortogonais das nanopartículas filiformes (1) estarem compreendidas entre 50 nm e 300 nm, mais particularmente da ordem de 200 nm.

3. Material de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelas** nanopartículas filiformes (1) apresentarem dois fatores geométricos superiores a 50, mais particularmente da ordem de 250.

4. Material de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelas** nanopartículas filiformes (1) apresentarem um comprimento superior a 1 μm , particularmente compreendido entre 30 μm e 300 μm , e mais particularmente da ordem de 50 μm .

5. Material de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelas** nanopartículas filiformes (1) serem formadas por um metal escolhido a partir do grupo que consiste em ouro, prata, níquel, cobalto, cobre e suas ligas, em estado não oxidado.

6. Material de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado por** compreender uma quantidade de nanopartículas filiformes (1) compreendida entre 0,5% e 5% em volume.

7. Material de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado pela** matriz sólida (30) compreender ao menos um material polimérico.

8. Material de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado por** apresentar uma condutividade elétrica superior a 1 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, mais particularmente da ordem de $10^2 \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$.

9. Processo de obtenção de um material sólido compósito condutor, **caracterizado por** compreender a realização de uma dispersão de nanopartículas filiformes (1) de material eletricamente condutor que apresenta:

- um comprimento que se estende segundo uma direção principal de alongamento,

- duas dimensões, chamadas dimensões ortogonais, que se estendem segundo duas direções transversais ortogonais entre si e ortogonais à referida direção principal de alongamento, sendo as referidas dimensões ortogonais inferiores ao referido comprimento e inferiores a 500 nm, e

- duas relações, chamadas fatores geométricos, entre o referido comprimento e cada uma das duas dimensões ortogonais, sendo os referidos fatores geométricos superiores a 50,

em uma composição líquida precursora (30) de uma matriz sólida de material eletricamente isolante, de modo a se obter uma quantidade em volume de nanopartículas filiformes (1) no material compósito inferior a 10%.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por compreender:

- a realização da dispersão de nanopartículas filiformes (1) em um solvente líquido,

- a mistura desta dispersão na composição líquida precursora (30), e

- a eliminação do solvente líquido.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pela matriz sólida compreender ao menos um material polimérico, sendo a composição líquida precursora (30) uma solução do referido material polimérico em um solvente líquido escolhido dentre o solvente da dispersão de nanopartículas filiformes (1) e os solventes miscíveis com o solvente da dispersão de nanopartículas filiformes (1).

12. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pela matriz sólida compreender ao menos um material

termoplástico, sendo a composição líquida precursora (30) formada pela matriz sólida em estado fundido.

13. Processo de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pela** matriz sólida compreender ao menos um material termoestável, sendo a composição líquida precursora (30) formada por ao menos uma composição líquida contida na composição do material termoestável.

14. Processo de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pela** matriz sólida compreender ao menos um material reticulado, sendo a composição líquida precursora (30) formada por ao menos uma composição líquida contida na composição do material reticulável.

15. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 14, **caracterizado por** compreender a submissão da dispersão de nanopartículas filiformes (1) na composição líquida precursora (30) a ultrassom.

16. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 15, **caracterizado por** compreender a utilização de partículas filiformes (1) cujas duas dimensões ortogonais estejam compreendidas entre 50 nm e 300 nm, mais particularmente da ordem de 200 nm.

17. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 16, **caracterizado por** compreender a utilização de partículas filiformes (1) cujos dois fatores geométricos sejam superiores a 50, mais particularmente da ordem de 250.

18. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 17, **caracterizado pelas** nanopartículas filiformes (1) apresentarem um comprimento, que se estende segundo uma direção principal de

alongamento, superior a 1 μm , particularmente compreendido entre 30 μm e 300 μm , e mais particularmente da ordem de 50 μm .

19. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 18, **caracterizado por** compreender a utilização de nanopartículas filiformes
5 (1) formadas a partir de um material escolhido a partir do grupo que consiste em ouro, prata, níquel, cobalto, cobre e suas ligas, em estado não oxidado.

20. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 a 19, **caracterizado por** compreender a utilização de uma quantidade de
10 partículas filiformes (1) compreendida entre 0,5% e 5% em volume.

Fig 1

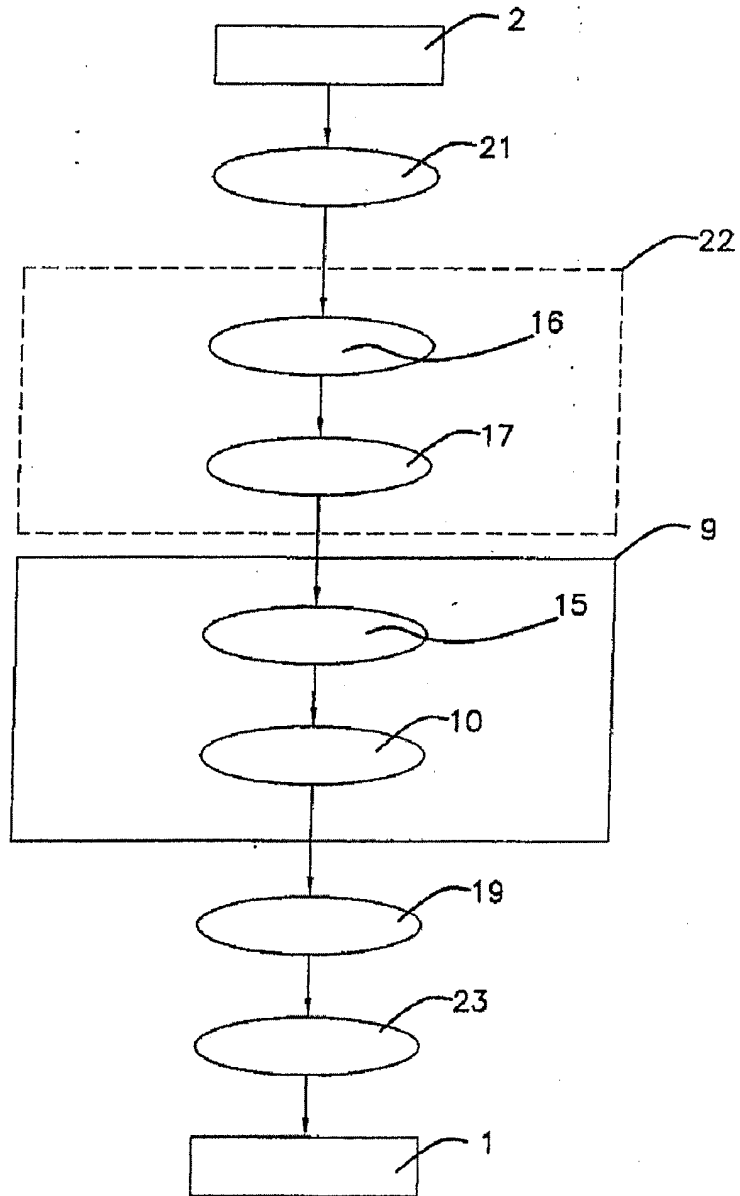


Fig 2

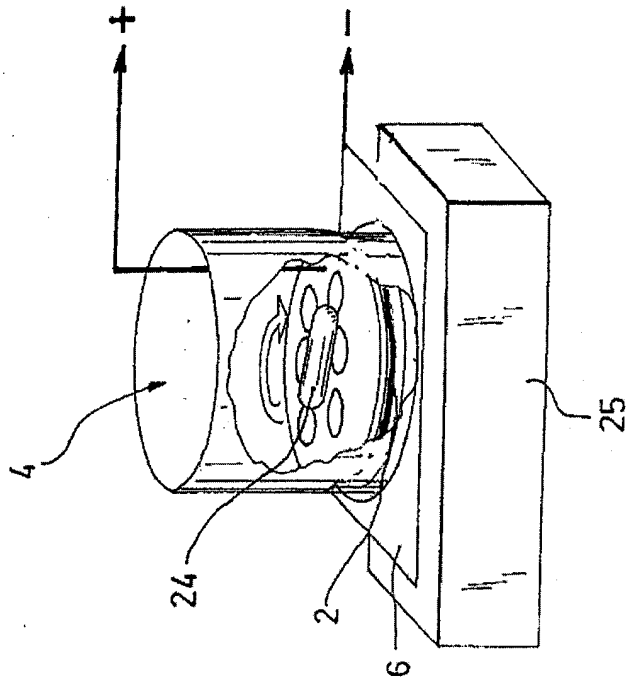


Fig 3

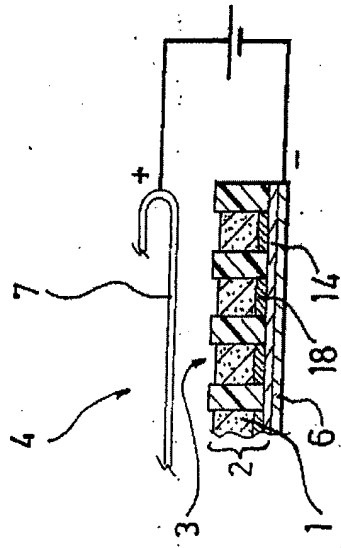
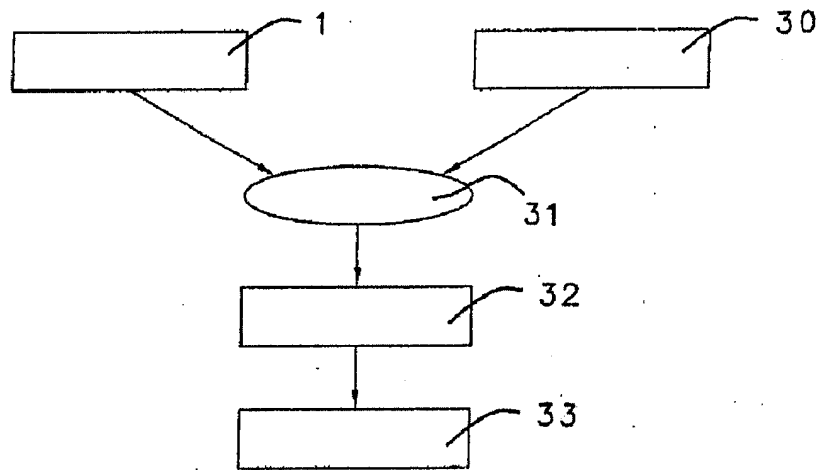


Fig 4



RESUMO

Pedido de patente de invenção para “**MATERIAL SÓLIDO COMPÓSITO ELETRICAMENTE CONDUTOR E PROCESSO PARA A SUA OBTENÇÃO**”

5 A presente invenção se refere a um material sólido compósito eletricamente condutor que compreende: uma matriz sólida de material eletricamente isolante; uma carga de material eletricamente condutor; sendo o material caracterizado pela referida carga compreender nanopartículas, chamadas nanopartículas filiformes (1), as quais
10 apresentam: um comprimento que se estende segundo uma direção principal de alongamento; duas dimensões, chamadas dimensões ortogonais, que se estendem segundo duas direções transversais ortogonais entre si e ortogonais à referida direção principal de alongamento, sendo as referidas dimensões ortogonais inferiores ao referido comprimento e
15 inferiores a 500 nm; e duas relações, chamadas fatores geométricos, entre o referido comprimento e cada uma das duas dimensões ortogonais, sendo os referidos fatores geométricos superiores a 50, sendo as referidas nanopartículas filiformes (1) distribuídas pelo volume da matriz sólida em
20 uma quantidade por volume inferior a 10%, mais particularmente inferior a 5%.