

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 851 673**

51 Int. Cl.:

C08J 9/28 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2015** **PCT/US2015/033011**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015** **WO15184155**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2015** **E 15798851 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020** **EP 3149075**

54 Título: **Proceso para preparar espuma de material compuesto de polímero de grafeno/grafito derivada de emulsiones estabilizadas mediante el atrapamiento cinético de grafeno/grafito**

30 Prioridad:

30.05.2014 US 201462005318 P

08.10.2014 US 201462061337 P

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

08.09.2021

73 Titular/es:

UNIVERSITY OF CONNECTICUT (100.0%)
400 Farmington Avenue, MC6400
Farmington, CT 06032, US

72 Inventor/es:

ADAMSON, DOUGLAS, H.;
WOLTORNIST, STEVEN y
DOBRYNIN, ANDREY, V.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 851 673 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar espuma de material compuesto de polímero de grafeno/grafito derivada de emulsiones estabilizadas mediante el atrapamiento cinético de grafeno/grafito

Campo de la divulgación

La presente divulgación se refiere a métodos de fabricación de espumas de material compuesto de grafeno/grafito/polímero prístino.

Antecedentes de la divulgación

En general, el grafeno ha ganado interés recientemente como carga en los materiales compuestos (por ejemplo, debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas intrínsecas). Por ejemplo, la falta de solubilidad del grafeno en sustancialmente todos los disolventes ha conducido a la práctica común de usar óxido de grafeno o bien óxido de grafeno reducido en lugar de láminas de grafeno prístino. Sin embargo, tanto el óxido de grafeno como el óxido de grafeno reducido tienen propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas significativamente reducidas, en comparación con el material de grafeno prístino.

Tal como se ha señalado, se ha solicitado el grafeno por su uso como carga en los materiales compuestos (por ejemplo, debido a sus excelentes propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas). A diferencia de los metales con propiedades comparables, el grafeno tiene una densidad relativamente baja de aproximadamente $2,2 \text{ g/cm}^3$ y una gran relación de área de superficie respecto a masa teórica de aproximadamente $2.600 \text{ m}^2/\text{g}$. Los problemas de dispersión han afectado al campo y, desafortunadamente, han conducido al uso de tanto óxido de grafeno (OG) como óxido de grafeno reducido (OGR) en lugar de láminas de grafeno prístino. Sin embargo, ambos de estos sustitutos tienen propiedades reducidas en gran medida en comparación con el material prístino.

En el OG, esto es el resultado de la interrupción de la red de electrones deslocalizados con la adición de funcionalidades de oxígeno. La reducción de las láminas de OG para preparar OGR retira la mayoría de las funcionalidades de oxígeno; sin embargo, esta también deja atrás defectos, tales como enlaces dislocados, que nuevamente interrumpen la red de electrones deslocalizados que se halla en el grafeno prístino y da como resultado la reducción de las propiedades mencionadas. La resistencia y las conductividades más bajas se transmiten, a continuación, al material compuesto final. Algunos métodos actuales que utilizan OG y OGR también tienen problemas de procesamiento. Algunos problemas de procesamiento incluyen: etapas de reducción química *in situ* duras, así como la retirada de disolventes difícil en el método de mezclado de la solución; problemas de dispersión asociados a las altas viscosidades de los polímeros fundidos, así como la rotura y el pandeo de las láminas por el esfuerzo de cizalla en el método de mezclado por fundición; y cuestiones de dispersión y manipulación que surgen de los aumentos de la viscosidad en el método de polimerización *in situ*.

Por tanto, existe un interés por materiales compuestos mejorados que utilicen grafeno como carga y métodos de fabricación relacionados. Estas y otras ineficacias y oportunidades de mejora se abordan y/o superan mediante los sistemas, conjuntos y métodos de la presente divulgación.

Wong Ling L Ching y col., Polymer, Vol. 55:1; 395-402 (2013), divulga materiales compuestos de tamaño nanométrico de polímeros macroporosos sintetizados a partir de modelos de emulsión de alta fase interna estabilizados mediante óxido de grafeno reducido.

El documento US 7008565 divulga un método de preparación de una espuma electroconductora, en el que un polímero electroconductor, tal como polianilina, se dispersa en un medio líquido que incluye un disolvente aromático, tal como xileno, y un dopante/dispersante orgánico, tal como un ácido sulfónico aromático.

El documento US 8642503 divulga un material compuesto superhidrófobo y superoleófilo que comprende un material poroso y una capa de superficie. El material poroso incluye un armazón y una pluralidad de poros de interconexión formados en el interior del armazón y que se interconectan entre sí. El armazón tiene una pluralidad de esqueletos conectados entre sí. La capa de superficie se recubre sobre las superficies de los esqueletos e incluye un medio de adhesión y una pluralidad de láminas de grafeno pegadas a las superficies de los esqueletos mediante el medio de adhesión. Las láminas de grafeno forman una superficie rugosa que se adapta a los esqueletos.

El documento EP 0565237 divulga una espuma de poliuretano electroconductora obtenida mediante la adición y dispersión, en una composición que constituye una espuma de poliuretano, de una sustancia con un mecanismo de conducción de electrones y una sustancia con un mecanismo de conducción iónica y la agitación mecánica de la mezcla resultante en presencia de gas inerte.

El documento US 2002/0150740 divulga una espuma polimérica conductora donde las cavidades se recubren con polvo de grafito.

Sumario de la divulgación

- La presente divulgación proporciona materiales compuestos estabilizados con grafeno/grafito ventajosos (por ejemplo, materiales compuestos de espuma modelados en emulsión estabilizados con grafeno/grafito) y métodos mejorados para la fabricación de tales materiales compuestos estabilizados con grafeno/grafito. Más particularmente, la presente divulgación proporciona métodos mejorados para la fabricación de espumas de material compuesto de grafeno/grafito/polímero prístino derivadas de emulsiones estabilizadas mediante el atrapamiento cinético de grafeno/grafito.
- La presente divulgación establece que, en lugar de considerar la insolubilidad del grafeno/grafito prístino un obstáculo a superar, esta se utiliza como medio para crear/fabricar emulsiones de agua/aceite, estabilizando el grafeno/grafito las esferas formadas. Estas emulsiones son entonces los armazones usados para preparar los materiales compuestos (por ejemplo, los materiales compuestos de espuma) que han mostrado conductividades en volumen de hasta aproximadamente 2 S/m, así como módulos de compresión de hasta aproximadamente 100 MPa y resistencias a la rotura de más de 8,3 MPa (1.200 psi), todos con densidades tan bajas como aproximadamente 0,25 g/cm³.
- Indicado de otra manera, en métodos convencionales previos, la falta de solubilidad del grafeno/grafito prístino se consideró un obstáculo a superar. La presente invención establece que, mediante el uso de un método de atrapamiento de interfase, la falta de solubilidad del grafeno/grafito prístino se utiliza ventajosamente para tanto exfoliar como atrapar el grafeno/grafito, así como formar emulsiones estables usadas como armazón en los materiales compuestos de polímero/grafeno/grafito (por ejemplo, los materiales compuestos de polímero/grafeno/grafito huecos). La investigación ha mostrado la elevación de la película usando un método de atrapamiento de interfase en una mezcla de heptano y agua. Véanse, por ejemplo, las solicitudes de patente estadounidenses con n.º de serie 14/248.547 y 61/812.285 y Woltornist, S. J., Oyer, A. J., Carrillo, J.-M. Y., Dobrynin, A. V. y Adamson, D. H., Conductive Thin Films Of Pristine Graphene By Solvent Interface Trapping, ACS Nano 7, 7062-6 (2013).
- La presente divulgación proporciona la formación de esferas de agua rodeadas de aceite estabilizadas mediante láminas de grafeno/grafito prístino a través de la alteración tanto de las relaciones de agua/aceite como de la concentración de grafito en el sistema. Además, mediante el cambio de la fase oleosa de heptano a un monómero, se prepara una emulsión en la que, a continuación, se puede polimerizar la fase oleosa. En determinadas realizaciones, se utiliza estireno (y divinil benceno como reticulante) como fase oleosa y se realizó una polimerización por radicales libres iniciada térmicamente, aunque también se pueden usar otros monómeros y métodos de polimerización (tal como se analiza adicionalmente más adelante).
- Una vez completada la polimerización de la fase continua, se forma un material compuesto con poliestireno como matriz y cavidades/áreas esféricas revestidas con láminas de grafeno/grafito prístino y llenas de agua. Después de un proceso de evaporación suave, se retira el agua. El producto final es una espuma de material compuesto de polímero/grafeno/grafito con una excepcional resistencia mecánica, conductividad y baja densidad. El tamaño de esfera también se puede controlar a través de la alteración de la concentración de grafeno/grafito, así como la relación agua/aceite. Finalmente, a través de la incorporación de un polímero conductor, se pueden aumentar tanto la resistencia como la conductividad, esta última hasta en dos órdenes de magnitud.
- La invención se define mediante las reivindicaciones 1 a 15. La presente invención proporciona un método para la fabricación de un material compuesto que incluye: a) proporcionar un sistema separado en fases de dos disolventes no de mezclado, incluyendo el sistema separado en fases: (i) un primer disolvente y un segundo disolvente y (ii) una interfase entre el primer y el segundo disolventes; b) introducir un material en capas de grafeno prístino inalterado o grafito prístino inalterado a la interfase del sistema separado en fases; c) formar una emulsión del primer y el segundo disolventes, estabilizando al menos una parte del material en capas la emulsión; y d) añadir un monómero y polimerizar la primera fase de disolvente de la emulsión para formar un material de matriz que tiene cavidades revestidas con partes del material en capas de grafeno prístino inalterado o grafito prístino inalterado.
- Preferentemente, el primer disolvente es un aceite y el segundo disolvente es agua; la emulsión es una emulsión de agua/aceite; la fase oleosa de la emulsión es la fase continua de la emulsión; y, después de la Etapa c), la emulsión de agua/aceite incluye esferas de agua rodeadas de aceite, las esferas de agua se recubren y estabilizan mediante capas o láminas del material en capas. Preferentemente, el aceite es estireno y el material en capas es grafito prístino inalterado; la emulsión se forma a través de mezclado y sonicación; y, después de la Etapa d), el material de matriz incluye poliestireno.
- Preferentemente, la primera fase de disolvente de la emulsión incluye monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, isopreno, acrilato de butilo, divinilbenceno, acrilato de metilo, diacrilato de tetra(etilen glicol) y metacrilato de butilo.
- Las cavidades del material de matriz incluyen preferentemente cavidades sustancialmente esféricas. Preferentemente, la Etapa d) incluye una etapa/un proceso de polimerización por radicales libres iniciada

térmicamente. Preferentemente, después de la Etapa d), el segundo disolvente se retira del material de matriz; donde el segundo disolvente se retira del material de matriz a través de una etapa/un proceso de evaporación; y, después de que el segundo disolvente se retire del material de matriz, el material de matriz tiene una estructura de espuma de poros abiertos.

5 Preferentemente, las partes del material en capas que reviste las cavidades incluyen láminas o capas individuales de grafeno o grafito.

10 Preferentemente, el primer disolvente es un aceite y el segundo disolvente es agua; y la emulsión es una emulsión de agua/aceite. Preferentemente, la primera fase de disolvente de la emulsión es la fase continua de la emulsión; y el material de matriz es un material de matriz polimérico.

15 Preferentemente, la segunda fase de disolvente de la emulsión también se polimeriza para formar el material de matriz; y, antes de la polimerización, la segunda fase de disolvente de la emulsión incluye monómeros.

20 Preferentemente, después de la Etapa d), el material de matriz es eléctricamente conductor. Preferentemente, antes de la Etapa d), el segundo disolvente incluye poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato); y donde, después de la Etapa d), el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) forma un recubrimiento conductor sobre al menos una parte de las cavidades del material de matriz.

25 Preferentemente, después de que el segundo disolvente se retire del material de matriz, el material de matriz se pone en contacto con una solución que contiene poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato); y, después de poner en contacto el material de matriz con la solución que contiene poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato), el material de matriz se seca y el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) forma un recubrimiento conductor sobre al menos una parte de las cavidades del material de matriz.

30 Preferentemente, el primer disolvente es aceite y el segundo disolvente es agua; el material en capas es grafeno o grafito prístino inalterado; la fase oleosa de la emulsión incluye monómeros, la emulsión de agua/aceite incluye esferas de agua rodeadas de aceite, las esferas de agua se recubren y estabilizan mediante capas o láminas del grafeno o grafito; el material de matriz polimérico tiene cavidades esféricas revestidas con capas o láminas del grafeno o grafito, la fase oleosa de la emulsión es la fase continua de la emulsión; después de la Etapa d), el agua se retira del material de matriz polimérico, de modo que el material de matriz polimérico tiene una estructura de espuma de poros abiertos y es eléctricamente conductor.

35 La presente divulgación también proporciona un material compuesto que incluye un material de matriz polimérico que tiene una estructura de espuma de poros abiertos, la estructura de espuma de poros abiertos tiene cavidades revestidas con capas o láminas de grafeno o grafito sustancialmente prístino; donde el material de matriz polimérico es eléctricamente conductor. La presente divulgación también proporciona un material compuesto donde el material de matriz polimérico incluye poliestireno; donde las cavidades del material de matriz polimérico incluyen cavidades sustancialmente esféricas; y donde el grafeno o grafito que reviste las cavidades incluye láminas o capas individuales de grafeno o grafito.

45 La presente divulgación también proporciona un material compuesto donde el material de matriz polimérico tiene una conductividad en volumen de aproximadamente 2 S/m, un módulo de compresión de aproximadamente 100 MPa, una resistencia a la rotura de al menos aproximadamente 8,3 MPa (1.200 psi) y una densidad de aproximadamente 0,25 g/cm³.

50 Las características, funciones y aplicaciones ventajosas adicionales de los sistemas, conjuntos y métodos divulgados de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción que sigue, particularmente cuando se lean junto con las figuras adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

55 Las características y los aspectos de las realizaciones se describen, a continuación, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que los elementos no están necesariamente representados a escala.

60 Las realizaciones de ejemplo de la presente divulgación se describen adicionalmente con referencia a las figuras adjuntas. A fin de ayudar a aquellos expertos habituales en la materia en la preparación y el uso de los sistemas, conjuntos y métodos divulgados, se hace referencia a las figuras adjuntas, donde:

la Figura 1 es una imagen de MEBEC de un material de espuma de material compuesto de ejemplo de acuerdo con la presente divulgación y el polímero es poliestireno en esta realización de ejemplo;

65 las Figuras 2A-2D muestran la formación de materiales compuestos de espuma modelados en emulsión: en la Figura 2A, vial de esferas de agua rodeadas de aceite y estabilizadas mediante láminas de grafeno/grafito, se redujo la concentración de grafeno/grafito para formar esferas de un tamaño adecuado para la demostración; en

la Figura 2B, a través de la sonicación y el mezclado, las láminas se exfolian y quedan atrapadas en la interfase y forman esferas; en la Figura 2C, el estireno se inicia, a continuación, térmicamente y avanza la polimerización; en la Figura 2D, el agua se retira por evaporación suave de las cavidades, dejando un material compuesto hueco de baja densidad;

las Figuras 3A-3D muestran la formación de materiales compuestos de espuma modelados en emulsión; la Figura 3A es una imagen de microscopía óptica de la emulsión estabilizada con grafeno/grafito, la Figura 3B es una micrografía electrónica de barrido de una sección transversal del material compuesto después de la polimerización, la Figura 3C son láminas de grafeno/grafito que se observan revistiendo el interior de las cavidades esféricas de las espumas de material compuesto y la Figura 3D son espumas de material compuesto de grafeno/grafito de diversos tamaños con una moneda de 25 centavos de dólar de Estados Unidos a escala;

las Figuras 4A-4B muestran: la Figura 4A, que es el potencial de la fuerza media del grafeno en forma de copo. Los recuadros muestran configuraciones típicas del copo de grafeno. El disolvente en el que se extrae el copo de grafeno es transparente. En los recuadros, los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua son de color amarillo, los átomos de oxígeno del agua son de color azul, los átomos de carbono que pertenecen al estireno son de color rojo y los átomos de hidrógeno del estireno son de color verde. Los copos de grafeno se muestran en color cian. En la Figura 4B, se muestra una representación esquemática de una gotita de agua con un tamaño R cubierta con una envuelta de grafeno formada mediante copos de un tamaño a ;

las Figuras 5A-5C muestran la morfología y la resistencia a la compresión: la Figura 5A es una micrografía electrónica de barrido de una espuma de material compuesto con los puntos de contacto de esfera-esfera visibles indicados con flechas. Estas áreas a menudo se comban debido a la falta de polímero de soporte. La Figura 5B es una micrografía de una sección transversal de un punto de contacto de esfera-esfera. Las pequeñas esferas que se observan a ambos lados de la lámina surgen de la cantidad muy pequeña de estireno soluble en la fase acuosa. La Figura 5C son curvas de esfuerzo/deformación de la espuma de material compuesto y otros materiales industriales normalizados por la densidad del material. Cabe señalar que la espuma de material compuesto tiene la alta resistencia específica del hormigón, pero sin el mecanismo de fallo catastrófico; y

la Figura 6 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) de las capas de grafeno en la interfase de la emulsión;

las Figuras 7A y 7B muestran micrografías de MEBEC de muestras de concentración más baja: la Figura 7A es la muestra con un cuarto de la cantidad inicial de grafito; la Figura 7B es la muestra con un octavo de la cantidad inicial de grafito;

la Figura 8 muestra la fracción de volumen de la fase final en función de la fracción de volumen inicial del agua en el sistema. La fracción de emulsión en el sistema sube hasta que alcanza la relación estable de 7/3. Después de eso, se observa una coalescencia menor a 3/1 y una coalescencia mayor a 4/1. En 9/1, hay poca o ninguna emulsión; y

la Figura 9 muestra que, después de evaporarse el agua de la espuma, el PEDOT:PSS dejado atrás forma cortinas sobre las perlas de PS y las láminas de grafeno.

Descripción detallada de la divulgación

Las realizaciones de ejemplo divulgadas en el presente documento son ilustrativas de los materiales compuestos estabilizados con grafeno/grafito ventajosos (por ejemplo, los materiales compuestos de espuma modelados en emulsión estabilizados con grafeno/grafito) y los sistemas de la presente divulgación y métodos/técnicas de los mismos. Sin embargo, se debe entender que las realizaciones divulgadas son simplemente de ejemplo de la presente divulgación, que se puede materializar de diversas formas. La presente divulgación proporciona materiales compuestos estabilizados con grafeno/grafito mejorados (por ejemplo, materiales compuestos de espuma modelados en emulsión estabilizados con grafeno/grafito) y métodos mejorados para la fabricación de tales materiales compuestos estabilizados con grafeno/grafito. Más particularmente, la presente divulgación proporciona métodos ventajosos para la fabricación de espumas de material compuesto de grafeno/grafito/polímero prístino derivadas de emulsiones estabilizadas mediante el atrapamiento cinético de grafeno/grafito.

La presente divulgación proporciona un material compuesto de polímero/grafeno/grafito conductor (por ejemplo, un material compuesto de tamaño nanométrico) que se puede preparar con una diversidad de morfologías (por ejemplo, tamaño de esfera, dispersión del tamaño de esfera, tamaño de lámina de grafeno/grafito, carga de grafeno/grafito, forma global, etc.) para darle propiedades únicas dependiendo de la aplicación prevista. El material compuesto se puede hacer hueco para darle una densidad baja y se puede preparar con una diversidad de polímeros para hacerlo rígido y/o flexible. El material/material compuesto se fabrica mediante la formación de una emulsión usando un material en capas (por ejemplo, grafeno/grafito) como estabilizante. Esta estabilización es el resultado del atrapamiento cinético de láminas de grafeno o varias capas de copos de grafeno en una interfase de

disolvente/disolvente. La polimerización de una de las fases produce un material compuesto de grafeno/grafito/polímero con una estructura de espuma de poros abiertos, conductividad eléctrica y/o alta resistencia.

En general, la presente divulgación proporciona un material compuesto de plástico/grafeno/grafito conductor que se puede aplicar a una amplia diversidad de usos. Algunos usos potenciales incluyen: transferencia de calor, electrónica, supercondensadores (o ultracondensadores), soportes de catalizador, absorción de aceite, baterías flexibles, resistencia a la degradación UV y filtros. Los materiales compuestos de la presente divulgación también se pueden usar en aplicaciones que requieren alta resistencia a la compresión o flexibilidad.

En la actualidad, los métodos que intentan preparar materiales compuestos de tamaño nanométrico de polímero conductores con materiales similares al grafeno usan grafeno químicamente alterado, lo que reduce en gran medida la conductividad térmica y eléctrica de tales materiales compuestos. La presente divulgación usa ventajosamente grafeno/grafito prístino, aumentando, de ese modo, en gran medida la resistencia y la conductividad de los materiales compuestos de ejemplo. Otro enfoque es usar grafeno crecido por CVD, producido en una lámina de una vez, que permite únicamente muestras muy pequeñas a un coste muy alto.

Los sistemas/métodos de la presente divulgación reducen el coste y el tiempo de fabricación y los materiales compuestos fabricados son sustancialmente más ligeros que los materiales actuales. Los sistemas/métodos de la presente divulgación también permiten la formación de materiales compuestos de espuma conductores que son eléctricamente conductores y extremadamente consistentes.

Mediante el uso de algunos de los sistemas/métodos de la presente divulgación, se puede fabricar una estructura de espuma que tenga esferas huecas revestidas con grafeno/grafito inalterado prístino a partir de grafito a granel. El material compuesto/material puede tener una estructura de poros abiertos con un área de superficie alta y es eléctricamente conductor. La Figura 1 muestra una imagen de MEBC de un material de espuma de material compuesto de ejemplo de acuerdo con la presente divulgación. En la Figura 1, el polímero de ejemplo es poliestireno, aunque la presente divulgación no se limita al mismo. Más bien, se señala que se pueden utilizar otros polímeros (por ejemplo, dienos, estireno, acrilatos, metacrilatos, polímeros de adición, polímeros de crecimiento por etapas, etc.).

Los materiales compuestos son extremadamente fuertes, con resistencias a la compresión mayores de 6,9 MPa (1.000 psi). Estos son muy económicos, especialmente en comparación con los materiales de grafeno crecido por CVD.

Se han medido conductividades de aproximadamente 2 S/m en el material a granel. También se ha mostrado una impresionante resistencia a la compresión, con una carga de rotura máxima de aproximadamente 8,3 MPa (1.200 psi) y un módulo de compresión de aproximadamente 100 MPa.

Se señala que se han fabricado películas de grafeno usando el método de atrapamiento de interfase, donde las láminas de grafeno quedan atrapadas, ya que estas se desapilan del grafito. Los sistemas/métodos de la presente divulgación producen ventajosamente emulsiones de grafeno/grafito con líquidos (por ejemplo, dos disolventes no de mezclado, tales como aceite y agua) tanto en el interior como en el exterior del grafeno/grafito. En general, al menos uno de los líquidos incluye monómeros que posteriormente se polimerizan y el usuario se queda entonces con una estructura altamente ordenada compuesta de esferas conectadas.

La presente divulgación proporciona varios enfoques de fabricación posibles, que incluyen:

1) tener el monómero en el exterior de las esferas y el agua en el interior de las esferas. A continuación, se polimeriza el material exterior de las esferas. A continuación, este se conecta a las esferas y mantiene el grafeno/grafito en su lugar en forma esférica. Las esferas se pueden llenar de agua, que se puede retirar por evaporación con un calentamiento suave.

2) Tener el monómero tanto en el interior como en el exterior de las esferas y, a continuación, polimerizar ambas fases. A continuación, ambos polímeros mantienen el grafeno/grafito en su lugar, dándole una resistencia mecánica aumentada, pero sin las esferas huecas, tal como se ha indicado anteriormente.

En ambos casos, el grafeno/grafito se mantiene en su lugar mediante el polímero. Este también fuerza/proporciona la conductividad porque los copos se conectan desde el proceso usado para crear las esferas.

Los sistemas/métodos ventajosos de la presente divulgación también pueden aumentar la conductividad de los materiales compuestos con la adición de polímeros conductores, tales como, por ejemplo, poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS).

La presente divulgación proporciona al menos dos métodos para añadir el polímero conductor al material compuesto.

Un método añade el PEDOT:PSS al agua usada como fase interna de las esferas antes de la polimerización. Una

vez completada la polimerización, el PEDOT:PSS se deja atrás y forma un recubrimiento conductor en el interior de las esferas.

Otro método establece que una solución de PEDOT:PSS se puede infundir en un material compuesto de tamaño nanométrico hueco acabado mediante la inmersión del material compuesto en la solución y su puesta al vacío. Este reemplaza el aire en las cavidades huecas con la solución. A continuación, se retira la muestra y se seca lentamente. A medida que el agua se evapora, el polímero conductor se deja atrás y de nuevo forma un recubrimiento conductor en el interior de las esferas huecas.

En ambos casos, el polímero conductor sirve como puente entre las láminas de grafeno/grafito, lo que conduce a una conductividad más alta del material compuesto fabricado.

La presente divulgación se describirá adicionalmente con respecto a los siguientes Ejemplos; sin embargo, el alcance de la divulgación no está limitado por los mismos. Los siguientes Ejemplos ilustran los sistemas/métodos ventajosos de la presente divulgación de fabricación de materiales compuestos estabilizados con grafeno/grafito mejorados (por ejemplo, materiales compuestos de espuma modelados en emulsión estabilizados con grafeno/grafito).

EJEMPLO 1:

En determinadas realizaciones, un aspecto único de los materiales compuestos de espuma de ejemplo es su estructura hueca. Esta estructura confiere tanto la baja densidad como la conductividad. En realizaciones de ejemplo, la síntesis del material compuesto comienza con un material en capas (por ejemplo, grafito, tal como láminas de grafeno o capas de grafito) que se coloca en la interfase de un sistema separado en fases (por ejemplo, en una interfase de dos disolventes no de mezclado, tal como un sistema de estireno/agua).

Típicamente, cuando el grafeno se exfolia en un disolvente (por ejemplo, a través de sonicación), las láminas se vuelven a apilar inmediatamente debido a la atracción de Van der Waals. En el método de atrapamiento de interfase, las láminas exfoliadas se adsorben instantáneamente en la interfase de líquido-líquido de alta energía, donde estas quedan atrapadas debido a la reducción de la energía interfacial del sistema que proporciona la lámina. Este se ha probado con diversas fases oleosas, más notablemente con heptano. En determinadas realizaciones de la presente divulgación, se utiliza estireno en lugar de heptano, con la intención de polimerizar la fase oleosa.

A medida que se exfolian más láminas, estas se elevan por la interfase para continuar minimizando la energía interfacial tanto como sea posible. Las películas se han creado a través de esta cobertura de la interfase. En determinadas realizaciones, la cantidad de grafito añadido es sustancialmente mayor en comparación con la cantidad de grafito usado para crear tales películas.

Con el fin de continuar con la minimización de la energía interfacial, se forman esferas, creando, de ese modo, más área de superficie en la que se adsorban las láminas de grafeno/grafito. La emulsión resultante se usa como modelo para la creación de los materiales compuestos (por ejemplo, los materiales compuestos de espuma). En un sistema de estireno/agua específico, la emulsión consiste en esferas de agua, recubiertas de grafeno y rodeadas de estireno. Esta composición resulta importante porque crea una red de estireno conectado continuo que es el elemento principal del material compuesto polimerizado. Se pueden observar esferas similares en la Figura 2A. En cuanto a la Figura 2A, se señala que la concentración de grafeno/grafito se redujo para formar esferas de un tamaño adecuado para la demostración y que las esferas halladas en las emulsiones de material compuesto normalmente son mucho más pequeñas.

Una vez que se forma la emulsión (Figura 2B), la polimerización se inicia térmicamente, ya que la fotoiniciación puede resultar difícil debido a la absorción de luz mediante las láminas de grafeno. En realizaciones de ejemplo, después de aproximadamente 24 horas, se completa la polimerización (Figura 2C). A continuación, el agua se retira a través de un calentamiento suave a aproximadamente 80 °C (Figura 2D) y el resultado es un material compuesto de grafeno/grafito/poliestireno de espuma hueco. Los materiales compuestos producidos mediante este método tienen densidades extremadamente bajas, normalmente de aproximadamente 0,25 g/cm³.

Las Figuras 2A-2D muestran la formación de materiales compuestos de espuma modelados en emulsión: en la Figura 2A, vial de esferas de agua rodeadas de aceite y estabilizadas mediante láminas de grafeno/grafito, se redujo la concentración de grafeno/grafito para formar esferas de un tamaño adecuado para la demostración; en la Figura 2B, a través de la sonicación y el mezclado, las láminas se exfolian y quedan atrapadas en la interfase y forman esferas; en la Figura 2C, el estireno se inicia, a continuación, térmicamente y avanza la polimerización; en la Figura 2D, el agua se retira por evaporación suave de las cavidades, dejando un material compuesto hueco de baja densidad.

Los estudios morfológicos de los materiales compuestos de espuma de grafeno/grafito se llevaron a cabo usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEBEC) JEOL 6330. Las cavidades esféricas dejadas por la ausencia de la fase acuosa resultaban visibles. También resulta visible la capa de láminas de grafeno/grafito

atrapada inicialmente entre la fase de estireno y acuosa, mantenida ahora en su lugar mediante la matriz de poliestireno. Mediante el uso de una relación a 50/50 de agua/estireno, se obtuvo un tamaño de esfera promedio. También se hallan pequeñas perlas de poliestireno sobre la parte superior de la capa de grafeno. Se cree que estas son de estireno suspendido en el agua durante el proceso de emulsificación.

Tal como se observó en las micrografías de MEBEC, las áreas donde se unían las dos esferas tenían sustancialmente muy poca o ninguna capa de polímero entre las mismas, únicamente grafeno/grafito. Esta propiedad estructural resulta importante para la conductividad de los materiales compuestos. En esencia, a través de la síntesis modelada en emulsión, se fuerza, por tanto, la conductividad; a diferencia de otros métodos de formación de materiales compuestos donde la percolación se produce únicamente después de alcanzarse el umbral para que se forme una red de partículas dispersas aleatoriamente. Sin embargo, a través de este método de la presente divulgación, la conductividad está esencialmente garantizada siempre que las esferas se formen y sean estables.

Las áreas de contacto de esfera/esfera también proporcionan vías para que el agua escape durante el proceso de evaporación. Se señala que se observó que las películas generadas a partir del método de atrapamiento de interfase tenían una cobertura de aproximadamente el 80 %, con pequeños espacios entre las mismas, tal como se observan mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). Estos espacios proporcionan un amplio espacio para que el vapor de agua se retire por difusión. Curiosamente, si la muestra secada previamente se pone inmediatamente en alto vacío, el agua se escapa violentamente de las esferas, creando un efecto similar a las palomitas de maíz.

Se ha mostrado el control del tamaño de esfera/cavidad a través de la variación de la concentración de grafito, así como la alteración de la relación de estireno respecto a agua en la emulsión inicial. Se mostró una evolución en el tamaño de esfera de una relación a 90/10 de agua/estireno a una relación a 50/50 de agua/estireno, todo ello manteniendo al mismo tiempo la concentración de grafeno/grafito constante. En la mayoría de las relaciones, hay un exceso de agua o bien un exceso de estireno. Una relación óptima (para la concentración usada) para el exceso mínimo de cualquier fase es una relación de agua/estireno a 75/25. Curiosamente, incluso la adición de suficiente agua para llegar a una relación de agua/estireno a 80/20 da como resultado una gran cantidad de exceso de agua que se observa en la parte inferior.

Se considera que tanto la resistencia a la compresión como la conductividad eléctrica tienen una fuerte dependencia del tamaño de esfera. Con las esferas más pequeñas, hay más área de superficie cubierta por el grafeno/grafito por unidad de masa. En cuanto a la resistencia a la compresión, esto significa un aumento en el área de superficie de refuerzo que se proporciona mediante las láminas de grafeno y, por lo tanto, una resistencia mecánica aumentada. Con respecto a la conductividad, el aumento en el área de superficie sin el cambio de la concentración del grafeno/grafito da como resultado una menor superposición de las láminas y, por lo tanto, una conductividad más baja.

Tal como se ha indicado previamente, las áreas donde las esferas están en contacto entre sí proporcionan los puntos de acceso para que el agua se retire por evaporación del sistema. Estas áreas también son los medios mediante los que se pueden infundir otras soluciones en el sistema. Mediante la inmersión de una muestra de material compuesto en una solución y la colocación del sistema en un vacío suave (con un aspirador), el aire se expulsa de las cavidades del material. A continuación, la solución entra en las cavidades para llenar el hueco. En este sistema específico, se infundió una muestra con una suspensión acuosa de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS).

Una vez que se llenan todas las cavidades (cuando el material compuesto detuvo la liberación de burbujas), la muestra se vuelve a colocar en calentamiento suave. Este proceso evapora lentamente el agua, dejando al mismo tiempo el PEDOT:PSS atrás. Como las láminas de grafeno/grafito típicamente se hallan únicamente en la superficie de las cavidades, el PEDOT:PSS dejado atrás proporciona un recubrimiento que conecta las láminas de grafeno/grafito, aumentando, por lo tanto, drásticamente la conductividad. Como alternativa, se puede usar la solución de PEDOT:PSS en lugar de o junto con la fase acuosa en la preparación inicial de las emulsiones. De nuevo, como el agua se retira por evaporación al final, el PEDOT:PSS se deja atrás, dando como resultado, de ese modo, un aumento drástico de la conductividad.

Se observó que la película de PEDOT:PSS "formaba cortinas" sobre las perlas de poliestireno y el grafeno/grafito. A través de este método, se pueden mejorar las conductividades hasta en dos órdenes de magnitud. Como el polímero deja atrás un recubrimiento, también hay una resistencia mecánica añadida en comparación con el sistema no modificado. En los ensayos de compresión, se ha observado un aumento de hasta el 20 % en la resistencia a la rotura en comparación con las muestras no modificadas.

A lo largo de la presente divulgación, se ha descrito un sistema modelo con estireno (con divinilbenceno) y agua como dos fases. Sin embargo, se señala que se pueden usar muchos otros monómeros para ajustar el sistema a las propiedades deseadas. Durante la investigación, se han usado isopreno, acrilato de butilo, divinilbenceno, acrilato de metilo, diacrilato de tetra(etilen glicol) y metacrilato de butilo. En determinadas realizaciones, en lugar de la alta resistencia a la compresión que se observa con el poliestireno, se puede preparar un material compuesto de espuma flexible con poliisopreno. También se pueden obtener densidades ultrabajas mediante la sustitución del estireno por

acrilato de butilo.

En determinadas realizaciones, los requisitos de la fase oleosa provienen de la teoría que subyace al método de atrapamiento de interfase. Esencialmente, la energía de superficie del grafeno se debe encontrar entre aquellas de las fases oleosa y acuosa. Como el grafeno tiene una energía de superficie de $\gamma_g=54,8$ mN/m y el agua tiene una energía de superficie de $\gamma_w=72,9$ mN/m, la energía de superficie de la fase oleosa se debe encontrar, en última instancia, por debajo de 54,8 mN/m.

EJEMPLO 2: - exfoliación de grafito libre de tensioactivo prístino a través de la formación por emulsión que permite la formación de espumas fuertes y eléctricamente conductoras:

Se divulga un método para la exfoliación económica y a gran escala de grafito prístino mediante la formación de emulsiones estabilizadas con grafeno/grafito. A diferencia de los enfoques previos para la exfoliación de grafito, no se emplea una química de oxidación o reducción y no se requieren tensioactivos, disolventes de alta ebullición ni otros estabilizantes, conservando, por tanto, las propiedades intrínsecas del grafito. Una técnica de ejemplo divulgada en el presente documento es ecológica y aprovecha la insolubilidad del grafito para crear emulsiones estables, desempeñando las láminas de grafeno/grafito la función de tensioactivo mediante la estabilización de la interfase de aceite/agua. Una aplicación que se permite mediante este método es la formación de espumas de celdas abiertas que contienen una red continua de grafeno. Las espumas de ejemplo tienen propiedades mecánicas notables con módulos de compresión de hasta aproximadamente 100 MPa y resistencias a la rotura de más de 8,3 MPa (1.200 psi) a densidades por debajo de 0,35 g/cm³. Además, la red de grafeno/grafito de percolación hace que estas espumas sean eléctricamente conductoras a cargas bajas con conductividades en volumen cercanas a los 7 S/m.

La excitación que suscita el potencial del grafeno como carga de tamaño nanométrico en los materiales compuestos está impulsada por su conjunto único de propiedades. Sin embargo, los desafíos asociados a la solubilidad y la dispersión del grafito han afectado al campo y han conducido al uso generalizado del óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGR) como sustitutos del material prístino, a costa de unas propiedades de carga inferiores que se transmiten a los materiales compuestos finales. La presente divulgación proporciona ventajosamente un enfoque alternativo y ecológico para la exfoliación de grafito que evita el uso de tratamientos químicos o la adición de estabilizantes, tales como tensioactivos o disolventes de alto punto de ebullición, que puedan resultar difíciles de retirar. Los métodos de la presente divulgación aprovechan la insolubilidad inherente del grafito y las grandes energías interfaciales entre los disolventes acuosos y orgánicos para "atrapar" cinéticamente las láminas de grafeno/grafito en una interfase de aceite/agua y formar, por tanto, una emulsión estabilizada con grafeno. En este contexto, las láminas de grafeno/grafito se pueden considerar tensioactivos bidimensionales con rigidez interna a la flexión.

Un tema común en las investigaciones previas de los materiales compuestos a base de grafito ha sido que la falta de solubilidad del grafeno/grafito es un desafío a superar mediante la modificación química o la adición de estabilizantes, tales como tensioactivos. Esto ha conducido a limitaciones de procesamiento adicionales, tales como etapas de reducción química *in situ* duras, métodos de retirada de disolventes difíciles, falta de dispersión asociada a las altas viscosidades de los polímeros fundidos, rotura de las láminas por el esfuerzo de cizalla en los métodos de mezclado por fundición y cuestiones de dispersión y manipulación por aumentos de la viscosidad en los métodos de polimerización *in situ*. Los métodos de la presente divulgación usan la insolubilidad del grafeno/grafito como ventaja mediante su adición a una mezcla de dos disolventes inmiscibles. Esto conduce a la exfoliación de grafito, ya que las láminas se adsorben en la interfase de líquido-líquido de alta energía, reduciendo la energía libre total del sistema. Las láminas de grafeno/grafito quedan atrapadas cinéticamente en la interfase de los dos disolventes, desempeñando la función de un agente estabilizante y conduciendo a la formación de emulsiones estables.

Estas emulsiones se pueden secar como fuente de plaquetas de tamaño nanométrico de grafito o se pueden usar para modelar las espumas de material compuesto de grafeno/grafito mediante el uso de diversos monómeros como fase oleosa continua. Después de la polimerización de la fase continua, las cavidades esféricas llenas de agua se revisten con láminas de grafeno/grafito prístino y un proceso de evaporación suave retira el agua, dejando un material compuesto de espuma abierto final con una excepcional resistencia mecánica, conductividad eléctrica y baja densidad con tamaños de celdas fácilmente controlables mediante la variación de la composición de mezcla. Las aplicaciones de estos materiales de bajo coste incluyen materiales de construcción fuertes y ligeros, filtros, electrodos ultracondensadores y soportes de catalizadores conductores.

Los métodos de la presente divulgación demuestran una técnica de ejemplo para la preparación de espumas de grafeno/grafito de material compuesto mediante la utilización de estireno como fase oleosa en la emulsión de agua/aceite estabilizada con grafeno/grafito. La exfoliación del grafito en copos natural se acelera mediante la sonicación suave en la mezcla de agua/estireno y, en la Figura 3A, se muestra un ejemplo de la emulsión estabilizada con grafeno en microscopía óptica antes de la polimerización. Se señala que algunas de las esferas se han fundido debido al proceso de transferencia necesario para la obtención de imágenes en un portaobjetos de vidrio. Los estudios morfológicos de los materiales compuestos de espuma de grafeno después de la polimerización se llevaron a cabo usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEBEC) JEOL 6330 y se

muestra una imagen típica en la Figura 3B. La superficie de la que se obtiene imágenes es muy similar a la superficie de una pelota de golf, con hendiduras cóncavas que cubren toda la superficie. Las cavidades esféricas formadas mediante la fase acuosa de la emulsión son visibles y una imagen de mayor aumento muestra claramente una capa de láminas de grafeno/grafito que reviste el interior de las cavidades (Figura 3C). Mediante el uso de una relación a 50/50 de agua/estireno, el tamaño de esfera promedio es de aproximadamente 75 μm . El proceso es altamente escalable y la Figura 3D muestra materiales compuestos de un tamaño global cada vez mayor, todos ellos con la misma estructura de espuma básica.

A fin de confirmar la actividad de superficie de las láminas de grafeno/grafito en la interfase de agua/estireno, se realizaron simulaciones detalladas de la dinámica molecular de un copo de grafeno/grafito en una mezcla de agua/estireno.

Se evaluó la fuerza de atracción entre un copo de grafeno/grafito y la interfase de agua/estireno mediante el cálculo del potencial de la fuerza media (véase la Figura 4A). El mínimo del potencial se localiza en la fase de estireno, lo que indica que, aunque es insoluble en ambas fases, la preferencia del grafeno/grafito es el estireno en lugar del agua. El aumento del potencial en la fase de estireno no es tan pronunciado como el observado en la fase acuosa, lo que demuestra que el estireno es un mejor disolvente para los copos de grafeno que el agua. Las oscilaciones observadas en el potencial de fuerza media indican el desplazamiento de las moléculas de estireno alineadas a medida que el copo de grafeno se aleja de la interfase. La magnitud del potencial en el régimen de meseta se encuentra en el orden de $|\Delta g| \approx 0,4 \text{ mN/m}$. Mediante el uso de este valor, se estimó el trabajo que se requeriría para desplazar una lámina de grafeno de 100 nm de la interfase de agua/estireno a la fase de estireno. Este trabajo es igual a aproximadamente $966 k_B T$ (donde k_B es la constante de Boltzmann y $T = 300 \text{ K}$). Cabe señalar que la penalización por mover una lámina de grafeno a una fase acuosa sería incluso más alta. Por lo tanto, las láminas de grafeno quedan atrapadas eficazmente en la interfase de agua/estireno.

La afinidad del grafeno hacia la interfase de agua/estireno promueve la formación de gotitas más pequeñas para maximizar las ganancias de energía libre del sistema. Sin embargo, las láminas de grafeno adsorbidas en la superficie de gotitas más pequeñas han de flexionarse con el fin de permanecer en la interfase entre los dos líquidos inmiscibles. Esta flexión produce una penalización de energía elástica en cada lámina de grafeno que cubre la superficie de una gotita. La energía libre total de una emulsión que ocupa un volumen V y que consiste en gotitas del tamaño R cubiertas mediante láminas de grafeno del tamaño a consiste en una contribución de energía elástica y de superficie y se escribe de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta F_{total}}{V} \approx \frac{E}{384 \alpha} \frac{\beta a^4}{R^4} - \frac{3|\Delta g|}{\alpha R} \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde Δg depende de la composición de emulsión, α y β dependen de las densidades de los componentes y E es el módulo de Young de la lámina de grafeno (aproximadamente 1 TPa).

El análisis de la Ecuación 1 muestra que el término de energía de superficie favorece la formación de gotitas más pequeñas para aumentar el área de la interfase de agua/grafeno/estireno, mientras que el término de energía elástica tiende a disminuir la curvatura de interfase para minimizar la flexión de la lámina. El tamaño de equilibrio de las gotitas se obtiene mediante la optimización de la energía libre del sistema ΔF_{total} con respecto al tamaño de gotita R :

$$R^* \approx \left(\frac{E \beta a^4}{288 |\Delta g|} \right)^{1/3} \quad (\text{Ecuación 2})$$

La Ecuación 2 muestra que se puede controlar el tamaño de las gotitas mediante el cambio de la composición de emulsión (el cambio del parámetro Δg) o mediante la variación del tamaño a de la lámina de grafeno.

Por ejemplo, en una emulsión con una fracción del 1 % en peso de copos de grafeno ($\beta \approx 0,03$) de $1,0 \mu\text{m}$ de tamaño, se espera que el tamaño de equilibrio de las gotitas sea del orden de $64 \mu\text{m}$.

Resulta importante destacar la similitud entre la estabilización de las emulsiones de agua/aceite mediante tensioactivos y las emulsiones de ejemplo mediante láminas de grafeno/grafito. En el caso de los tensioactivos, el tamaño de equilibrio de las gotitas se debe a la curvatura espontánea de la bicapa de tensioactivo que surge de la competencia entre las interacciones de cabeza-cabeza y de cola-cola. En las emulsiones de ejemplo de la presente divulgación, las láminas de grafeno/grafito se pueden considerar bicapas de tensioactivo en las que la curvatura espontánea surge de la competencia entre la rigidez de flexión de la lámina debida al enlace químico de los átomos de carbono en una red bidimensional y las interacciones de grafeno/grafito con agua y aceite.

- Tal como se observa en las micrografías de MEBEC en las Figuras 5A y 5B, el área donde se tocan las dos esferas no tiene polímero, únicamente grafeno/grafito. Esta característica estructural resulta importante para la conductividad de los materiales compuestos, ya que esta proporciona el contacto entre las láminas de grafeno de diferentes esferas. A diferencia de los materiales compuestos típicos donde la percolación se produce únicamente después de alcanzarse una concentración umbral de las partículas dispersas aleatoriamente, el sistema de ejemplo de la presente divulgación construye una red de percolación de grafeno bien ordenada antes de la polimerización.
- Las áreas de contacto de esfera/esfera también proporcionan vías para que el agua escape durante el proceso de evaporación. La modelación experimental del mecanismo de formación de emulsión indica que la interfase de aceite/agua está cubierta aproximadamente en el 80 % mediante láminas de grafeno de tres a cinco capas de espesor. En la Figura 6, se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) de las capas de grafeno en la interfase de emulsión.
- Si se aplica calor suave, los espacios entre las láminas de grafeno/grafito proporcionan un amplio espacio para que el agua se retire por difusión. Sin embargo, si la muestra está en alto vacío, mientras todavía contiene agua, el agua se escapa violentamente de las esferas, creando un efecto similar a las palomitas de maíz con esferas rotas claramente visibles.
- El tamaño de las esferas se controla mediante la alteración de la relación de estireno respecto a agua en la emulsión, así como mediante la variación de la cantidad de grafito. La Tabla 1 muestra la evolución del tamaño de esfera de una relación de agua/estireno de 9/1 a 1/1 con una concentración de grafeno constante. La dependencia de la concentración de grafeno/grafito se muestra en las Figuras 7A y 7B.
- La cantidad relativa de cada disolvente en la mezcla inicial también determina la fracción de volumen de la fase de emulsión. En una relación de agua/estireno a 7/3, el volumen final de la muestra está compuesto íntegramente por la emulsión. Si se reduce la fracción de volumen del agua, el sistema tiene una fase de estireno en exceso y, cuando se eleva la fracción de volumen del agua, la emulsión pierde su estabilidad y las esferas de grafeno se fusionan, dejando un exceso de agua. La relación entre la relación de volumen de disolvente y la fracción de volumen de emulsión se representa en la Figura 8.

TABLA 1:

Relación (H ₂ O/Estireno)	Tamaño de esfera aparente (um)	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la rotura por compresión en MPa (psi)	Conductividad (S/m)	Porcentaje de carga
1/1	75	0,26	5,3 (773)	0,043	5,73
3/2	113	0,27	5,2 (762)	0,051	4,9
7/3	140	0,3	5,4 (781)	0,054	4,81
3/1	166	0,22	3,6 (527)	0,07	2,22
4/1	x	0,15	1,1 (155)	0,148	8,76
9/1	x	x	x	x	x

- Se muestra que tanto la resistencia a la compresión como la conductividad eléctrica dependen en gran medida del tamaño de esfera, pareciendo que las esferas más pequeñas conducen a mayores resistencias a la compresión. La resistencia a la compresión es aproximadamente constante hasta que las esferas alcanzan los 166 μm a una relación de disolvente a 3/1. En esta y relaciones mayores, las emulsiones comienzan a fusionarse y la fracción de volumen de la emulsión en las mezclas se vuelve más pequeña. A una relación de 4:1, la estructura de espuma regular casi desaparece y no se puede determinar el tamaño de esfera promedio. Aunque el material compuesto contiene una gran fracción de grafito, el colapso de la estructura de esfera regular da como resultado un material débil.

- Se observa la tendencia de la conductividad eléctrica en la dirección opuesta, mostrando las esferas más grandes una conductividad aumentada. En contraste con la resistencia a la compresión, el aumento de la carga de grafito conduce directamente a conductividades más altas. Aunque la estructura de esferas empaquetadas del material compuesto de espuma de grafeno/grafito da como resultado una conductividad eléctrica a cargas bajas, la conductividad no depende de la estructura y se puede lograr mediante grandes niveles de carga de grafito.

- Las áreas donde las esferas están en contacto entre sí proporcionan tanto contacto eléctrico entre las esferas como vías de paso para la retirada del agua. Estas también proporcionan una oportunidad mediante la que se pueden infundir otras soluciones en el sistema. Mediante la inmersión de una muestra de material compuesto en una solución y la colocación del sistema en un vacío suave, la solución reemplaza el aire en la espuma. La infusión de la espuma de material compuesto de grafeno/grafito con una suspensión acuosa de poli(3,4-

etilendioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), seguida de la evaporación del agua, deja una capa de PEDOT:PS que reviste las superficies interiores de la espuma. Como alternativa, se usa una solución acuosa de PEDOT:PSS en lugar de la fase acuosa en la preparación inicial de las emulsiones. Después de evaporarse el agua de la espuma, el PEDOT:PSS dejado atrás "formó cortinas" sobre las perlas de PS y las láminas de grafeno, tal como se muestra en la Figura 9. Se observa un aumento drástico de la conductividad y la resistencia a la compresión, con las conductividades mejoradas hasta en dos órdenes de magnitud, de 0,08 S/m a 7 S/m, en el caso de una muestra de fracción de volumen de agua inicial de 0,7, y la resistencia a la compresión aumentada en hasta el 20 %.

Aunque el material compuesto de espuma de grafeno/grafito descrito usa agua con estireno como fase oleosa, se han usado muchos otros monómeros. Estos incluyen isopreno, acrilato de butilo, divinilbenceno y metacrilato de butilo. Los materiales compuestos de espuma flexible se observan con poliisopreno y las densidades ultrabajas se obtienen con acrilato de butilo. Las limitaciones en la elección de la fase oleosa provienen de la teoría que subyace al método de atrapamiento de interfase. La fase oleosa debe tener una energía de superficie menor que la energía de superficie del grafeno y ser casi insoluble en la fase acuosa. Como el grafeno tiene una energía de superficie de 54,8 mN/m y el agua tiene una energía de superficie de 72,9 mN/m, la energía de superficie de la fase oleosa se debe encontrar por debajo de 54,8 mN/m. La baja energía de superficie del estireno y la mayoría de los otros monómeros se ajusta fácilmente a este criterio.

En resumen, la presente divulgación ha proporcionado una técnica para producir materiales compuestos de espuma de polímero/grafeno/grafito de baja densidad, conductores y de alta resistencia a la compresión usando un método de atrapamiento de interfase para formar emulsiones que sirven como modelo de material compuesto. Las láminas de grafeno/grafito que revisten las cavidades de espuma forman una red conductora en el sistema con cargas de grafito muy bajas. Adicionalmente, la presente divulgación demuestra que la conductividad eléctrica y la resistencia de las espumas de material compuesto se pueden aumentar drásticamente a través de la infusión de polímeros conductores, tales como PEDOT:PSS. Las espumas son económicas y el método de procesamiento es ecológico, ya que no se requieren disolventes orgánicos volátiles, oxidaciones, reducciones o temperaturas altas. Se espera que estos materiales permitan aplicaciones, tales como materiales de construcción fuertes y ligeros, electrodos ultracondensadores, soportes de catalizadores conductores y filtración, y se están investigando.

EJEMPLO 3: - creación de materiales compuestos que contienen grafeno/grafito exfoliado y dispersado para su uso como "mezcla madre".

Se divulga un método de producción de una fuente de grafeno/grafito exfoliado y dispersado previamente para su uso como "mezcla madre". Los procedimientos actuales para crear materiales compuestos de polímero con materiales de carga a base de grafito se limitan al uso de grafito o grafeno modificado químicamente para ayudar en la dispersión y exfoliación. La modificación química implicada conduce a propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas gravemente degradadas. Los métodos usados, a menudo, también requieren mucho tiempo, son caros y nocivos para el medio ambiente.

Mediante el mezclado del grafito, el monómero y el agua y la adición de energía, se forman emulsiones con esferas de revestimiento de grafeno/grafito de agua. A continuación, el monómero se puede polimerizar y el agua se puede retirar por evaporación para producir materiales compuestos porosos. En estos materiales, el grafeno/grafito dispersado y exfoliado está presente en la superficie de las esferas.

Si se mezclara simplemente grafito u óxido de grafeno reducido hasta dar una masa fundida de polímero, se produciría una separación de fases y no se alcanzaría el umbral de percolación, por lo tanto, no habría conductividad. Al tomar el material compuesto descrito anteriormente y mezclarlo hasta dar la masa fundida (normalmente, el material compuesto se prepara a partir del mismo polímero que el polímero fundido), el grafeno/grafito se mezcla uniformemente en toda la muestra, dado que este tanto se exfolia como se dispersa antes del mezclado. Esto permitiría la creación fácil de grandes cantidades de materiales compuestos de polímero/grafeno/grafito conductores de una manera ecológica y rentable.

EJEMPLO 4: - creación de materiales compuestos conductores flexibles:

Se divulga un método de producción de materiales compuestos de grafeno/grafito/polímero flexibles. Mediante la alteración simple del monómero usado en la creación de las emulsiones, se pueden variar las propiedades para que se adapten a la aplicación deseada. Una de tales realizaciones sustituye el estireno por una mezcla de acrilato de butilo y un agente de reticulación (tal como divinilbenceno o diacrilato de tetra(etilen glicol)). Esta sustitución permite la creación de una variante flexible del material compuesto utilizando la misma teoría que la de los materiales compuestos previos.

La red continua de grafeno/grafito en todo el material compuesto permite su uso en la electrónica flexible, tal como los condensadores y las baterías. Adicionalmente, el coste de tales dispositivos sería sustancialmente menor que el de los dispositivos tradicionales a base de metal.

Debido al orden de las láminas de grafeno/grafito en el material compuesto, la resistencia cambia con la compresión. Específicamente, se ha observado que la resistencia cambia en aproximadamente dos órdenes de magnitud. Además, el efecto se puede repetir en muchos ciclos de compresión y liberación. Una de tales aplicaciones posibles de este efecto es como sensor de presión. De nuevo, los sensores de presión preparados usando este material

serían ligeros, baratos y ecológicos.

Además de las propiedades electrónicas del material, los materiales compuestos tienen el potencial de usarse para la limpieza de aceite. Tras la colocación del material compuesto en una mezcla de aceite y agua (simulando una mancha de aceite), el material compuesto absorbe fácilmente el aceite, dejando al mismo tiempo la mayor parte (si no la totalidad) del agua atrás. Además, el material compuesto se hincha drásticamente para dar cabida a grandes cantidades de aceite. Una vez que se ha absorbido el aceite, este se puede retirar, a continuación, y el aceite se puede extraer por presión para que el material compuesto se vuelva a usar. Adicionalmente, el material compuesto también retira algunos de los contaminantes del aceite absorbido.

15 EJEMPLO 5: - creación de materiales compuestos que contienen nitruro de boro hexagonal:

Se divulga un método de creación de materiales compuestos de polímero/nitruro de boro. Tal como se ha mencionado previamente, la teoría no abarca simplemente el grafeno y/o el grafito como tensioactivo bidimensional. Un ejemplo de otra carga a usar de manera similar es el nitruro de boro hexagonal. Aunque es similar en cuanto a la forma del grafeno/grafito, el nitruro de boro tiene propiedades muy diferentes, que son altamente deseables en muchas aplicaciones modernas. Quizás, lo más útil es que el nitruro de boro es tanto un conductor térmico como un aislante eléctrico.

La fabricación de los materiales compuestos de polímero/nitruro de boro utiliza los mismos principios que los ejemplos a base de grafeno/grafito, aunque se requiere, generalmente, una ligera variación de las relaciones y del iniciador. Específicamente, se usa peróxido de benzoilo (solo en un ejemplo) en lugar de AIBN, ya que se piensa que el AIBN se hace reaccionar con el nitruro de boro.

En última instancia, se crean materiales compuestos con propiedades similares a aquellas de los materiales compuestos de grafeno/grafito/polímero. Normalmente, los materiales compuestos tienen densidades ligeramente más altas, debido a que se incorpora más polímero. Sin embargo, esto va acompañado de resistencias a la compresión significativamente más altas. Los posibles usos de los materiales compuestos de polímero/nitruro de boro incluyen como soporte de catalizador, filtros y materiales industriales. Adicionalmente, una aplicación prometedora es como disipador de calor en la electrónica. Como los materiales compuestos serían conductores térmicos, pero no electrónicos, estos se podrían colocar directamente contra componentes electrónicos para retirar el calor sin preocuparse por los cortocircuitos eléctricos.

Los materiales compuestos flexibles también se pueden crear de una manera similar a la de los materiales compuestos de grafeno/grafito/polímero. Estos materiales compuestos también tienen el potencial de usarse en la limpieza de aceite. Después de la absorción del aceite, el aceite de los materiales compuestos se puede encender y quemar sin afectar a la estructura del material compuesto. A continuación, este se puede volver a usar.

MÉTODOS:

45 Producción de materiales compuestos de poliestireno/grafeno/grafito:

El siguiente es el procedimiento para la producción de un material compuesto de espuma modelado en emulsión con una concentración de grafeno de 4,4 mg/ml y una relación de agua/estireno a 75/25. Las otras relaciones y concentraciones simplemente se ajustan en consecuencia.

Se carga un matraz con 880 mg de grafito (calidad 2299 de Asbury Carbons), junto con 150 ml de agua (desionizada), 50 ml de estireno (Acros Organics, al 99,5 %), 12 ml de divinilbenceno (Aldrich, al 80 %) y una barra de agitación. A continuación, el contenido se mezcla en una placa de agitación durante 30 segundos, seguido de 30 segundos de sonicación en baño (Branson 80W B2510DTH). A continuación, se añaden 150 mg de azobisisobutironitrilo (Aldrich, al 98 %) al mismo matraz. A continuación, el sistema se mezcla en una placa de agitación durante un mínimo de 15 minutos, al tiempo que se purga con gas de Ar (Fisher). Después del proceso de purga, el contenido del matraz se vierte en un mezclador comercial Waring (modelo 33BL79) y se cubre con gas de Ar. A continuación, el mezclador se enciende a máxima potencia durante aproximadamente 1 minuto. La emulsión recién formada se coloca, a continuación, en un frasco de 250 ml y se sella con gas de Ar. A continuación, el frasco se coloca en un horno (Thermo Electron Corporation, modelo 6500) a aproximadamente 70 °C durante 24 horas. Una vez completada la reacción, las muestras de material compuesto se retiran de los frascos y se calientan a aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 2 días para retirar sustancialmente todo el agua de las cavidades. El exceso de poliestireno a granel se puede separar simplemente de la parte superior, si es necesario.

Como alternativa, la reacción se puede calentar en un baño de aceite durante la misma cantidad de tiempo. Aunque el horno es más cómodo, a veces se forman "burbujas" en los materiales compuestos que se cree que se deben a la

incapacidad de escapar a través de una capa superior líquida. Cuando se calienta desde la parte inferior en un baño de aceite, el sistema comienza la polimerización desde la parte inferior, dejando, por lo tanto, una capa de líquido en la parte superior para que escape el gas.

5 Caracterización microscópica:

A fin de preparar las muestras para el microscopio electrónico, en primer lugar, estas se cortaron con una cuchilla de afeitar. A continuación, los cortes se montaron en soportes de aluminio y se recubrieron con Au/Pd en un dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica (Polaron Unit E5100). Se señala que las muestras se pusieron al vacío tanto durante el recubrimiento por pulverización catódica como en el propio microscopio. Algunos de los orificios en la muestra se pueden deber a este proceso. Las muestras se caracterizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL 6330 con una tensión de aceleración de 10 kV.

15 Mediciones eléctricas:

A fin de preparar las muestras para los ensayos de conductividad eléctrica, estas se cortaron, en primer lugar, en prismas rectangulares a una escala de unos pocos centímetros de longitud. A continuación, se cubrieron los extremos con pintura de color plata (Ted Pella) y se dejaron secar. A continuación, se adhirió cinta de cobre (Ted Pella) a los contactos de plata y se midió la resistencia usando un SourceMeter modelo 2420 de Keithley.

20 Mediciones mecánicas:

A fin de preparar las muestras para los ensayos, estas se cortaron, en primer lugar, en cilindros de aproximadamente 5 centímetros de diámetro (el diámetro de los frascos de vidrio en los que se preparan) y unos pocos centímetros de altura. A continuación, estas se sometieron a ensayo usando un Instron modelo 5869 en modo de compresión.

Referencias:

- 30 • Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. y Koratkar, N. (2009). Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. ACS nano, 3(12), 3884-3890.
- Vaia, R. A. y Wagner, D. H. (2004). Framework for nanocomposites. Materials Today, (noviembre), 32-37.
- 35 • Verdejo, R., Bernal, M. M., Romasanta, L. J. y Lopez-Manchado, M. A. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites. Journal of Materials Chemistry, 21(10), 3301. doi:10.1039/c0jm02708a.
- Vuluga, D., Thomassin, J.-M., Molenberg, I., Huynen, I., Gilbert, B., Jerome, C., Detrembleur, C. (2011). Straightforward synthesis of conductive graphene/polymer nanocomposites from graphite oxide. Chemical communications (Cambridge, Inglaterra), 47(9), 2544-6. doi:10.1039/c0cc04623j.
- 40 • Weaver, C. L., Larosa, J. M., Luo, X., Cui, X. T., Basis, N., Medicine, R., Engineering, M. (2014). Electrically Controlled Drug Delivery from Graphene Oxide Nanocomposite Films. ACS nano, (Xx).
- 45 • Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L. y Novoselov, K. S. (2012). The mechanics of graphene nanocomposites: A review. Composites Science and Technology, 72(12), 1459-1476. doi:10.1016/j.compscitech.2012.05.005.
- Patente estadounidense n.º 8.110.026
- 50 • Patente estadounidense n.º 8.507.568
- Geim, A. y Novoselov, K., The Rise of Graphene. Nat. Mater. 6, 183-192 (2007).
- Novoselov, K. S. y col., Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 306, 666-9 (2004).
- 55 • Novoselov, K. S. y col., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature 438, 197-200 (2005).
- Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H. L. y Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. Nature 438, 201-4 (2005).
- 60 • Balandin, A. A. y col., Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano Lett. 8, 902-7 (2008).
- Chatterjee, S. y col., Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. Chem. Phys. Lett. 531, 6-10 (2012).
- 65

- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. y Hone, J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 321, 385-8 (2008).
- 5 • Lee, J.-U., Yoon, D. y Cheong, H., Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett.* 12, 4444-8 (2012).
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. y Ruoff, R. S., Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett.* 8, 3498-502 (2008).
- 10 • Suk, J. W., Piner, R. D., An, J. y Ruoff, R. S., Mechanical properties of monolayer graphene oxide. *ACS Nano* 4, 6557-64 (2010).
- Boukhvalov, D. W. y Katsnelson, M. I., Modeling of graphite oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 10697-701 (2008).
- 15 • Becerril, H. A. y col., Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* 2, 463-70 (2008).
- Liu, H. y col., Reduction of graphene oxide to highly conductive graphene by Lawesson's reagent and its electrical applications. *J. Mater. Chem. C* 1, 3104 (2013).
- 20 • Pei, S. y Cheng, H.-M., The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* 50, 3210-3228 (2012).
- Galpaya, D. y col., Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites. *Graphene* 2012, 30-49 (2012).
- 25 • Verdejo, R., Bernal, M. M., Romasanta, L. J. y Lopez-Manchado, M. A., Graphene filled polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 21, 3301 (2011).
- Ansari, S., Kelarakis, A., Estevez, L. y Giannelis, E. P., Oriented arrays of graphene in a polymer matrix by in situ reduction of graphite oxide nanosheets. *Small* 6, 205-9 (2010).
- 30 • Wei, T. y col., Preparation of graphene nanosheet/polymer composites using in situ reduction-extractive dispersion. *Carbon N. Y.* 47, 2296-2299 (2009).
- 35 • Barroso-Bujans, F. y col., Tunable uptake of poly(ethylene oxide) by graphite-oxide-based materials. *Carbon N. Y.* 50, 5232-5241 (2012).
- Singh, V. y col., Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mater. Sci.* 56, 1178-1271 (2011).
- 40 • Kim, H., Miura, Y. y Macosko, C. W., Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. *Chem. Mater.* 22, 3441-3450 (2010).
- An, X. y col., Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications. *Nano Lett.* 10, 4295-301 (2010).
- 45 • Woltornist, S. J., Oyer, A. J., Carrillo, J.-M. Y., Dobrynin, A. V. y Adamson, D. H., Conductive thin films of pristine graphene by solvent interface trapping. *ACS Nano* 7, 7062-6 (2013).
- 50 • Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N. y Cabrales, L., Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir* 25, 11078-81 (2009).
- Coleman, J. N., Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene. *Adv. Funct. Mater.* 19, 3680-3695 (2009).

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de un material compuesto que comprende:

- 5 a) proporcionar un sistema separado en fases de dos disolventes no de mezclado, incluyendo el sistema separado en fases: (i) un primer disolvente y un segundo disolvente y (ii) una interfase entre el primer y el segundo disolventes;
 b) introducir un material en capas de grafeno prístino inalterado o grafito prístino inalterado a la interfase del sistema separado en fases;
 10 c) formar una emulsión del primer y el segundo disolventes, estabilizando al menos una parte del material en capas de grafeno prístino inalterado o grafito prístino inalterado la emulsión; y
 d) añadir un monómero y polimerizar la primera fase de disolvente de la emulsión para formar un material de matriz que tiene cavidades revestidas con partes del material en capas de grafeno prístino inalterado o grafito prístino inalterado.

15 2. El método de la reivindicación 1, donde el primer disolvente es un aceite y el segundo disolvente es agua; donde la emulsión es una emulsión de agua/aceite; donde la fase oleosa de la emulsión es la fase continua de la emulsión; y donde, después de la Etapa c), la emulsión de agua/aceite incluye esferas de agua rodeadas de aceite, las esferas de agua se recubren y estabilizan mediante capas o láminas del material en capas.

3. El método de la reivindicación 2, donde el aceite es estireno y el material en capas es grafito prístino inalterado; donde la emulsión se forma a través de mezclado y sonicación; y donde, después de la Etapa d), el material de matriz incluye poliestireno.

25 4. El método de la reivindicación 1, donde la primera fase de disolvente de la emulsión incluye monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, isopreno, acrilato de butilo, divinilbenceno, acrilato de metilo, diacrilato de tetra(etilen glicol) y metacrilato de butilo.

30 5. El método de la reivindicación 1, donde las cavidades del material de matriz incluyen cavidades esféricas.

6. El método de la reivindicación 1, donde la Etapa d) incluye una etapa/un proceso de polimerización por radicales libres iniciada térmicamente.

35 7. El método de la reivindicación 1, donde, después de la Etapa d), el segundo disolvente se retira del material de matriz; donde el segundo disolvente se retira del material de matriz a través de una etapa/un proceso de evaporación; y donde, después de que el segundo disolvente se retire del material de matriz, el material de matriz tiene una estructura de espuma de poros abiertos.

40 8. El método de la reivindicación 1, donde las partes del material en capas que reviste las cavidades incluyen láminas o capas individuales de grafeno o grafito.

45 9. El método de la reivindicación 1, donde el primer disolvente es un aceite y el segundo disolvente es agua; y donde la emulsión es una emulsión de agua/aceite.

10. El método de la reivindicación 1, donde la primera fase disolvente de la emulsión es la fase continua de la emulsión; y donde el material de matriz es un material de matriz polimérico.

50 11. El método de la reivindicación 1, donde la segunda fase disolvente de la emulsión también se polimeriza para formar el material de matriz; y donde, antes de la polimerización, la segunda fase de disolvente de la emulsión incluye monómeros.

55 12. El método de la reivindicación 1, donde, después de la Etapa d), el material de matriz es eléctricamente conductor.

13. El método de la reivindicación 1, donde, antes de la Etapa d), el segundo disolvente incluye poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato); y donde, después de la Etapa d), el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) forma un recubrimiento conductor sobre al menos una parte de las cavidades del material de matriz.

60 14. El método de la reivindicación 7, donde, después de que el segundo disolvente se retire del material de matriz, el material de matriz se pone en contacto con una solución que contiene poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato); y y donde, después de poner en contacto el material de matriz con la solución que contiene poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato), el material de matriz se seca y el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) forma un

recubrimiento conductor sobre al menos una parte de las cavidades del material de matriz.

15. El método de la reivindicación 1,
donde el primer disolvente es aceite y el segundo disolvente es agua;
- 5 donde el material en capas es grafeno prístino inalterado o grafito prístino inalterado;
donde la fase oleosa de la emulsión incluye monómeros, la emulsión de agua/aceite incluye esferas de agua rodeadas de aceite, las esferas de agua se recubren y estabilizan mediante capas o láminas del grafeno o grafito;
donde el material de matriz polimérico tiene cavidades esféricas revestidas con capas o láminas del grafeno o grafito, la fase oleosa de la emulsión es la fase continua de la emulsión;
- 10 donde, después de la Etapa d), el agua se retira del material de matriz polimérico, de modo que el material de matriz polimérico tiene una estructura de espuma de poros abiertos y es eléctricamente conductor.

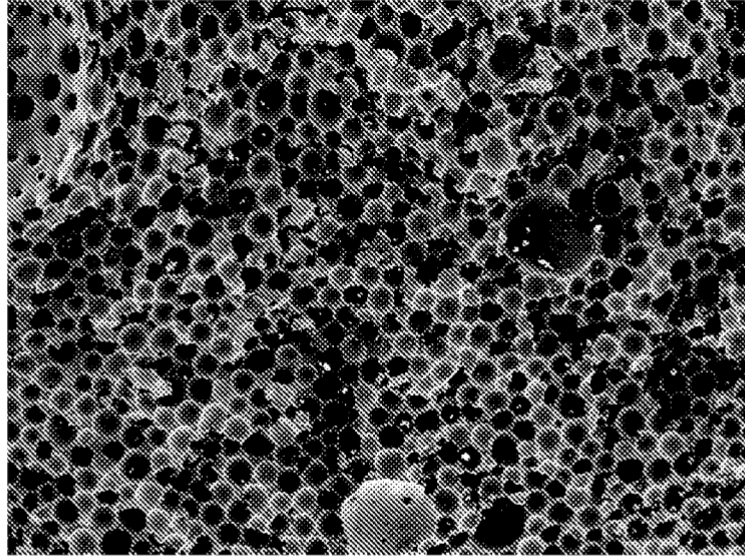


FIGURA 1

FIGURA 2A



FIGURA 2B

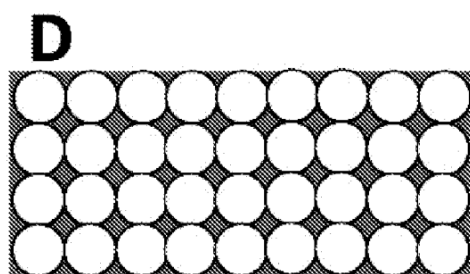
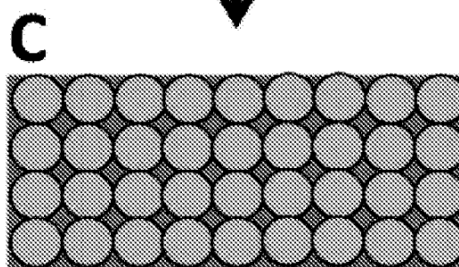
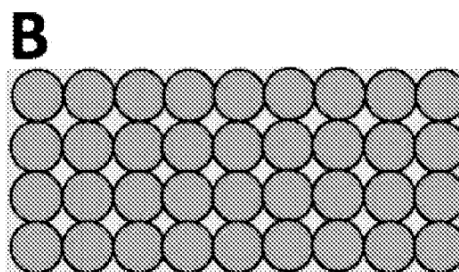


FIGURA 2C

FIGURA 2D

FIGURA 3A

FIGURA 3B

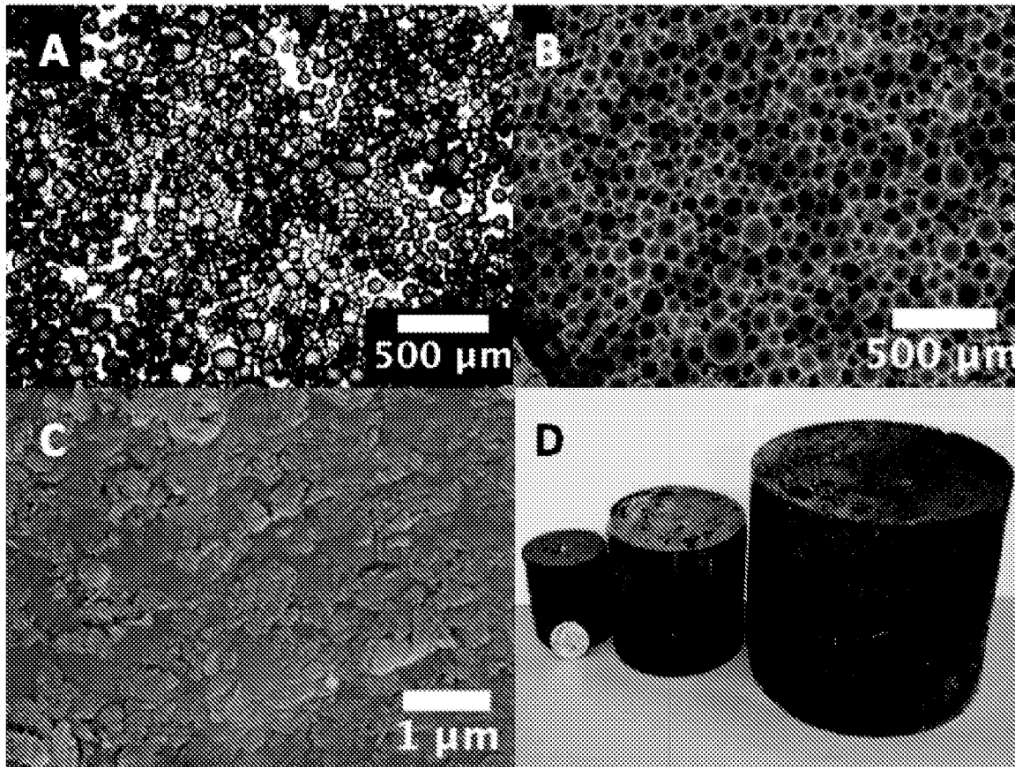


FIGURA 3C

FIGURA 3D

FIGURA 4A

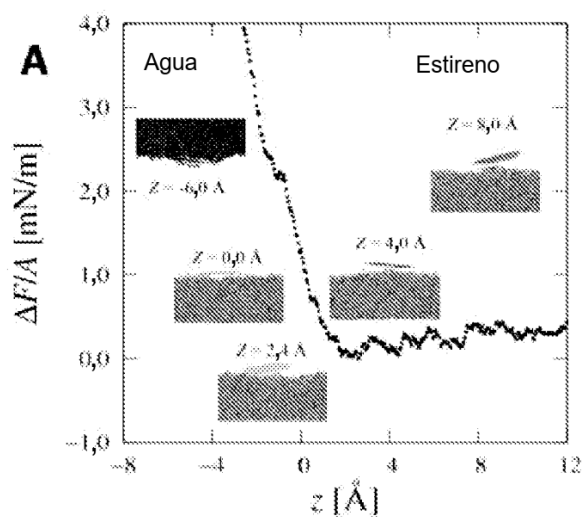


FIGURA 4B

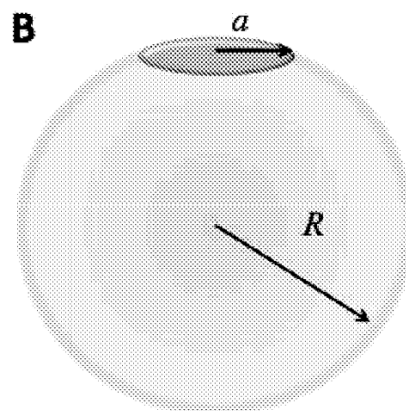


FIGURA 5A

FIGURA 5B

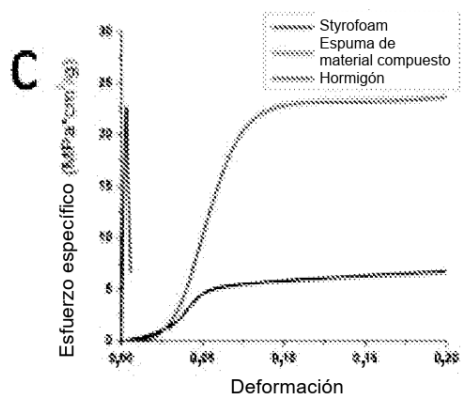
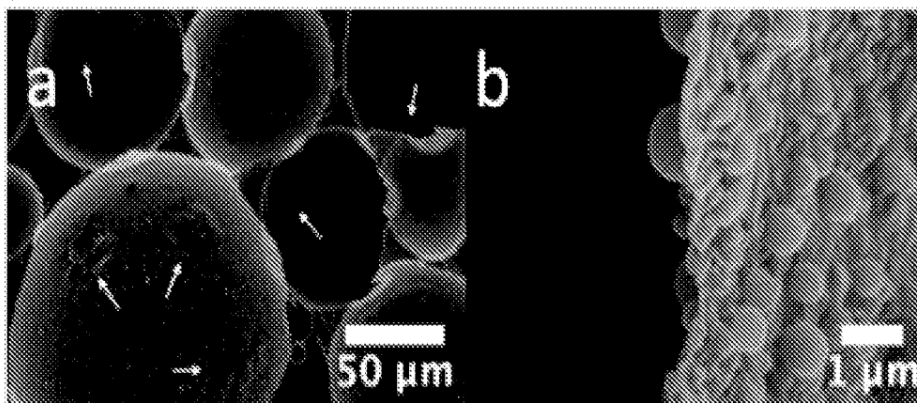


FIGURA 5C

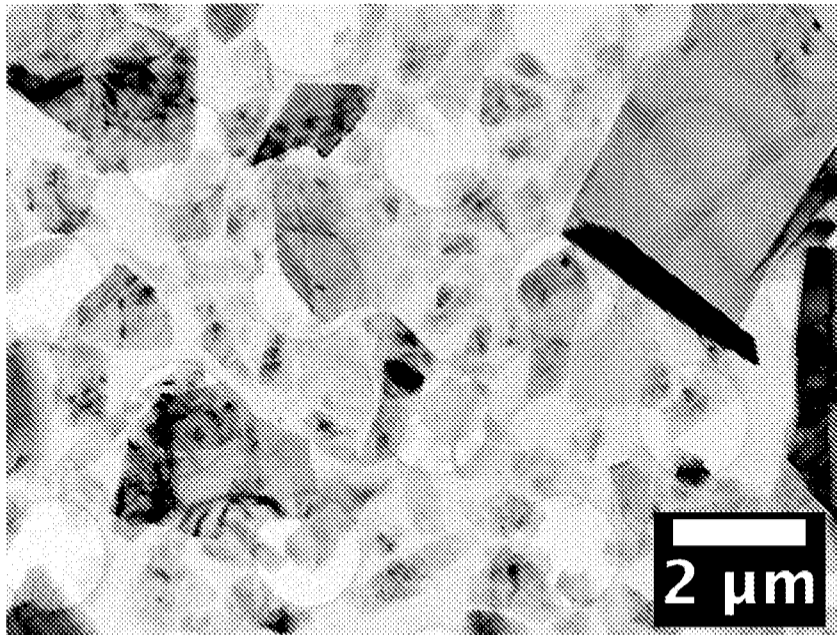


FIGURA 6

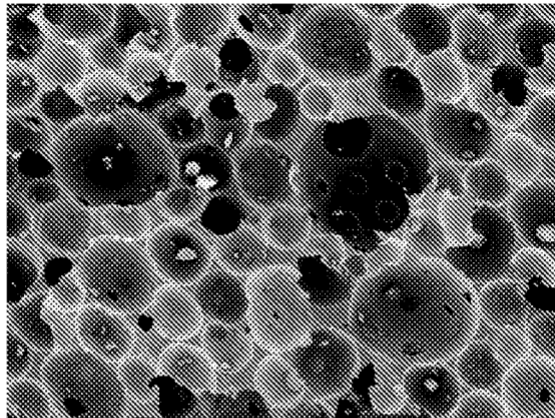


FIGURA 7A

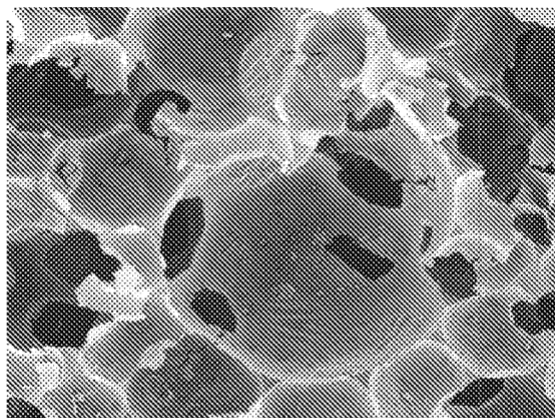


FIGURA 7B

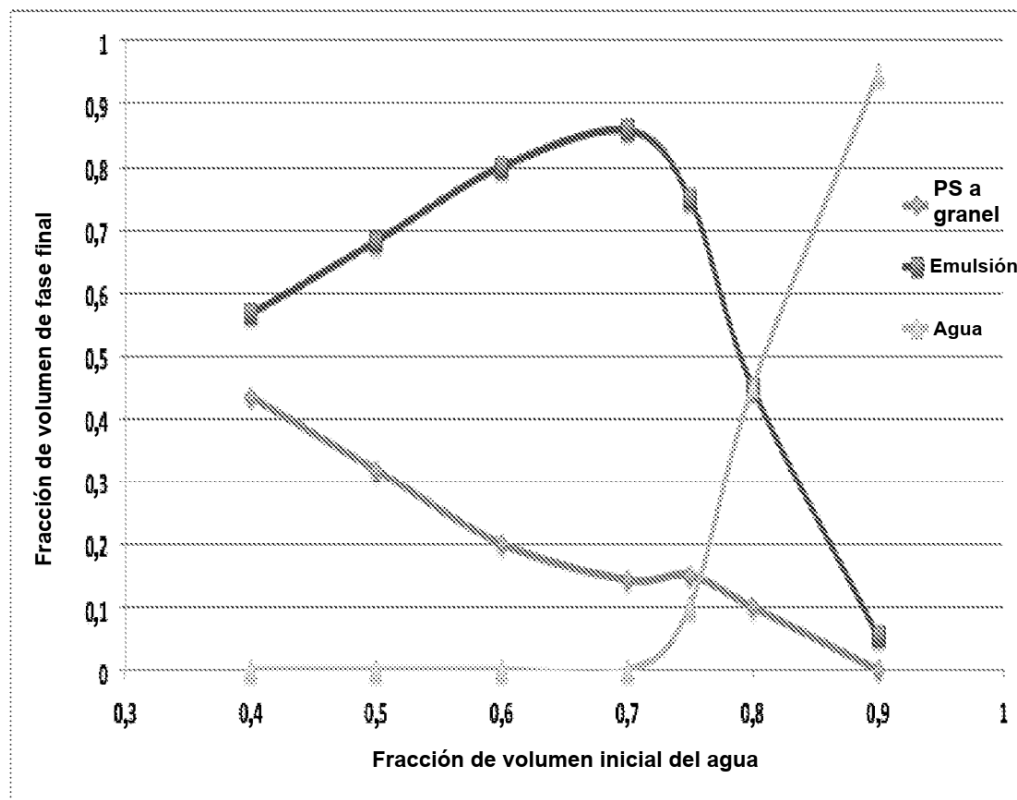


FIGURA 8

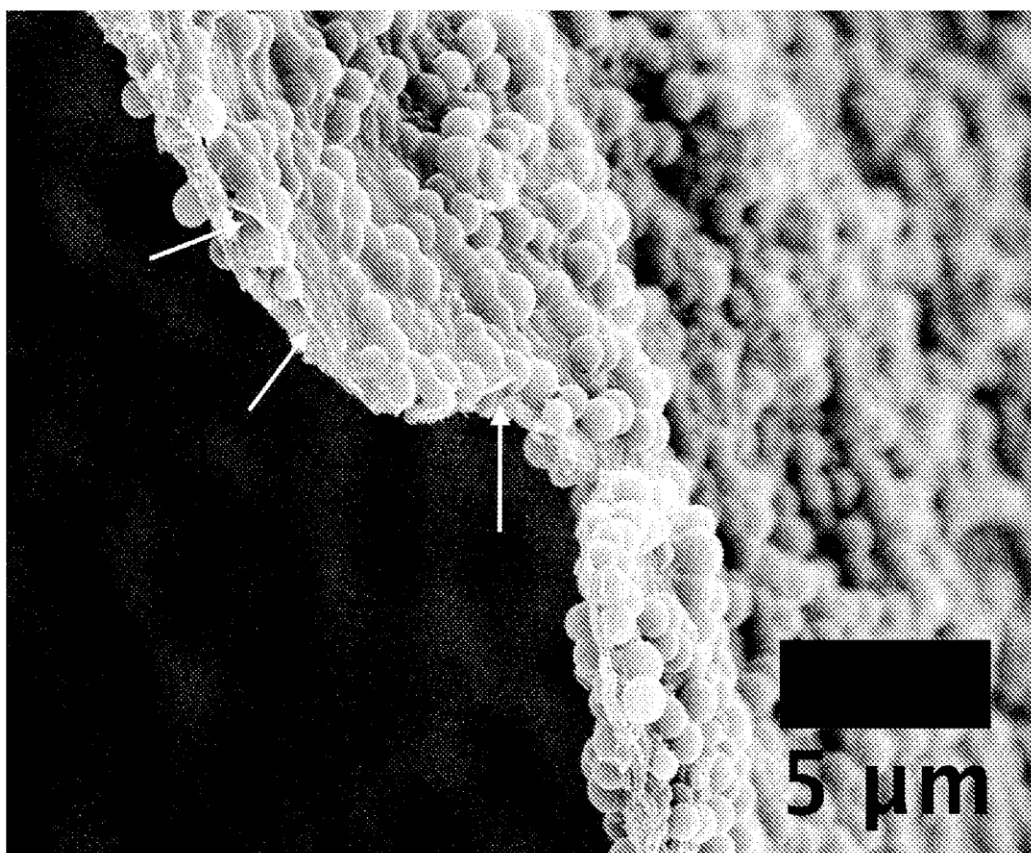


FIGURA 9