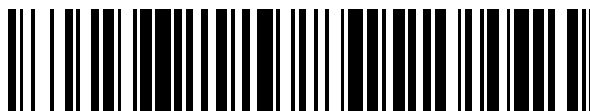


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 090**

51 Int. Cl.:

H01B 1/22 (2006.01)

C08K 13/06 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2009 E 09737085 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2313894**

54 Título: **Material sólido compuesto eléctricamente conductor y procedimiento de obtención de un material de este tipo**

30 Prioridad:

29.07.2008 FR 0804309

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

24.09.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ PAUL SABATIER TOULOUSE III
(100.0%)
118 route de Narbonne
31062 Toulouse cedex 4, FR**

72 Inventor/es:

**LONJON, ANTOINE;
DANTRAS, ERIC;
DEMONT, PHILIPPE y
LACABANNE, COLETTE**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 498 090 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).

Material sólido compuesto eléctricamente conductor y procedimiento de obtención de un material de este tipo**DESCRIPCIÓN**

5 La invención se refiere a un material sólido compuesto eléctricamente conductor y a un procedimiento de obtención de un material de este tipo.

10 En numerosas aplicaciones, se busca obtener materiales sólidos compuestos que, por una parte, presenten las ventajas de los materiales compuestos con respecto a los metales en cuanto a propiedades mecánicas (concretamente mayor ligereza para una rigidez o una resistencia equivalente), pero que, por otra parte, sean eléctricamente conductores, es decir que presenten una conductividad eléctrica superior a 1 S.m^{-1} , típicamente aproximadamente 10^2 S.m^{-1} . Este es el caso, en particular, para la realización de piezas de soporte o de estructura (chasis, placas...), de materiales (colas, juntas) para el ensamblaje de piezas de estructura o para el revestimiento (pinturas) de piezas de vehículos y, más particularmente, de aeronaves y de vehículos automóviles.

15 En otras aplicaciones, se busca obtener materiales sólidos compuestos de este tipo que sean, asimismo, térmicamente conductores, es decir que presenten una conductividad térmica superior a 10^{-4} W/mK . Este es el caso, en particular, para la realización de piezas susceptibles de calentarse por efecto Joule, concretamente para su desescarchado.

20 La invención abarca, asimismo, un material compuesto condensado de gran viscosidad, concretamente colas que presentan una conductividad térmica de este tipo y/o una conductividad eléctrica de este tipo, pero que, no obstante, siguen siendo susceptibles de fluir.

25 Ya se ha propuesto la incorporación de cargas de partículas micrométricas o nanométricas de material eléctricamente conductor, concretamente de nanotubos de carbono, en materiales compuestos (cf. WO 01/87193). Sin embargo, el problema que se plantea es obtener una conductividad suficiente sin degradación de las propiedades mecánicas del material compuesto. De hecho, las mejores conductividades obtenidas son de aproximadamente 10^{-1} S.m^{-1} con los nanotubos de carbono con niveles de carga muy reducidos (alrededor del 1 % volúmico) sin degradación notable de las propiedades mecánicas. Por otra parte, las conductividades máximas se obtienen a costa de una cantidad volúmica superior al 25 %, típicamente aproximadamente el 50 %, que modifica considerablemente las propiedades mecánicas del material compuesto obtenido.

35 Por lo tanto, la invención tiene por objeto proponer un material sólido compuesto que presente simultáneamente propiedades mecánicas comparables a las de los materiales compuestos aislantes, pero una conductividad eléctrica superior a 1 S.m^{-1} .

40 Asimismo, la invención tiene por objeto proponer un material compuesto de este tipo que presente propiedades mecánicas conservadas respecto a los materiales compuestos aislantes, pero asimismo una conductividad térmica aumentada, concretamente con un factor 20.000, respecto a los materiales compuestos aislantes.

45 Más particularmente, la invención tiene por objeto proponer un material sólido compuesto que presente una matriz sólida (homogénea o compuesta) de material eléctricamente aislante y una conductividad eléctrica superior a 1 S.m^{-1} , siendo las propiedades mecánicas finales del material sólido compuesto según la invención al menos el 90 % las de la matriz sólida.

50 Además, la invención tiene por objeto proponer un material compuesto que presente una conductividad eléctrica superior a 1 S.m^{-1} , pero en el que la sobrecarga másica relacionada con el constituyente eléctricamente conductor en el material compuesto no exceda del 30 %.

Asimismo, la invención tiene por objeto proponer un procedimiento de obtención de un material de este tipo según la invención que sea sencillo, poco costoso, rápido de emplear y respetuoso con el medio ambiente que permita la realización de piezas con cualquier forma con composiciones de materiales que, asimismo, puedan ser diversas.

55 Para ello, la invención se refiere a un material sólido compuesto eléctricamente conductor que comprende:

- una matriz sólida de material eléctricamente aislante,
- una carga de material eléctricamente conductor, caracterizado por que la mencionada carga comprende unas nanopartículas, denominadas nanopartículas filiformes, que presentan:
 - o una longitud que se extiende según una dirección principal de alargamiento,
 - o dos dimensiones, denominadas dimensiones ortogonales, que se extienden según dos direcciones transversales ortogonales entre sí y ortogonales a la mencionada dirección principal de alargamiento, siendo las mencionadas dimensiones ortogonales inferiores a la mencionada longitud e inferiores a 500 nm,
 - y
 - o dos relaciones, denominadas factores de forma, entre la mencionada longitud y cada una de las dos

dimensiones ortogonales, siendo los mencionados factores de forma superiores a 50,

estando repartidas las mencionadas nanopartículas filiformes en el volumen de la matriz sólida con una cantidad en volumen inferior a 10 %, concretamente inferior a 5 %.

5 Más particularmente, un material según la invención se caracteriza, ventajosamente, por al menos una de las características siguientes:

- 10 - las dos dimensiones ortogonales de las nanopartículas filiformes están comprendidas entre 50 nm y 300 nm -concretamente de aproximadamente 200 nm-;
- las nanopartículas filiformes presentan una longitud superior a 1 μm , concretamente comprendida entre 30 μm y 300 μm , en particular de aproximadamente 50 μm ;
- las dos dimensiones ortogonales de las nanopartículas filiformes son el diámetro de la sección derecha transversal de las nanopartículas filiformes;
- 15 - las nanopartículas filiformes presentan dos factores de forma superiores a 50 -concretamente de aproximadamente 250-;
- las nanopartículas filiformes están formadas por un material elegido en el grupo formado por el oro, la plata, el níquel, el cobalto, el cobre y sus aleaciones, en estado no oxidado;
- las nanopartículas filiformes están formadas por un material metálico no oxidado;
- 20 - comprende una cantidad de nanopartículas filiformes comprendida entre el 0,5 % y el 5 % en volumen;
- la matriz sólida está formada por un material polimérico;
- la matriz sólida comprende al menos un material polimérico sólido, concretamente elegido entre los materiales termoplásticos, los materiales reticulables, en particular los materiales termoendurecibles.

25 En todo el texto:

- una "nanopartícula filiforme" en el sentido de la invención es concretamente un nanobastoncillo o un nanohilo. En particular, las dos dimensiones ortogonales de una nanopartícula filiforme son el diámetro de su sección derecha transversal. Además, una nanopartícula filiforme puede ser una cinta en la que las dos dimensiones ortogonales de la nanopartícula filiforme según la invención son su anchura (primera dimensión ortogonal) y su grosor (segunda dimensión ortogonal).
- el término "factor de forma" es la relación entre la longitud de una nanopartícula filiforme y una de las dos dimensiones ortogonales de la mencionada nanopartícula filiforme. A modo de ejemplo, un factor de forma igual a 200 para una nanopartícula filiforme con forma globalmente cilíndrica de revolución significa que su longitud es esencialmente igual a 200 veces su diámetro medio. En cualquier caso, una nanopartícula filiforme tiene forma globalmente alargada en la que las relaciones de su dimensión mayor (su longitud) con cada una de las dos dimensiones ortogonales son superiores a 50.

40 En particular, el metal que forma las nanopartículas filiformes se elige en el grupo formado por los metales no oxidables y los metales susceptibles de formar por oxidación una capa estabilizada de metal oxidado que se extiende por la superficie de las nanopartículas filiformes y adaptada para preservar de la oxidación el metal macizo subyacente no oxidado. De este modo, un metal susceptible de formar por oxidación una capa de superficie de grosor limitado que preserva de la oxidación el metal subyacente se adapta para formar un material compuesto de conductividad eléctrica elevada tras eliminación de la capa de superficie oxidada. Unos materiales de este tipo son, concretamente, los metales cuya oxidación superficial lleva a la formación de una capa superficial, denominada capa de pasivación, protectora con respecto a la oxidación.

50 Ventajosamente y según la invención, el material presenta una conductividad eléctrica superior a 1 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, concretamente de aproximadamente $10^2 \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. En particular, un material de este tipo según la invención comprende una cantidad de nanopartículas filiformes de aproximadamente el 5 % en volumen y una conductividad eléctrica de aproximadamente $10^2 \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Más particularmente y según la invención, un material de este tipo comprende una cantidad de nanopartículas filiformes de aproximadamente el 5 % en volumen, una conductividad eléctrica de aproximadamente $10^2 \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ y unas propiedades mecánicas finales esencialmente conservadas (concretamente en más del 90 %) respecto a la matriz sólida.

55 La invención abarca un procedimiento de obtención de un material según la invención. Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material sólido compuesto conductor caracterizado por que se realiza una dispersión de nanopartículas filiformes de material eléctricamente conductor que presentan una longitud que se extiende según una dirección principal de alargamiento, dos dimensiones, denominadas dimensiones ortogonales, que se extienden según dos direcciones transversales ortogonales entre sí y ortogonales a la mencionada dirección principal de alargamiento, siendo las mencionadas dimensiones ortogonales inferiores a la mencionada longitud e inferiores a 500 nm, y dos relaciones, denominadas factores de forma, entre la longitud y cada una de las dos dimensiones ortogonales, siendo los mencionados factores de forma superiores a 50, en una composición líquida precursora de una matriz sólida de material eléctricamente aislante, para obtener una cantidad en volumen de nanopartículas filiformes en el material compuesto inferior a 10 %, concretamente inferior a 5 %.

Ventajosamente y según la invención, se utilizan nanopartículas filiformes cuyos dos factores de forma son superiores a 50, particularmente comprendidos entre 50 y 5.000, más particularmente comprendidos entre 100 y 1.000, particular y ventajosamente aproximadamente 250.

5 Ventajosamente y según la invención, se realiza una dispersión de las nanopartículas filiformes en un disolvente líquido, se mezcla esta dispersión en la composición líquida precursora y se elimina el disolvente líquido. El mencionado disolvente líquido se elige, preferentemente, entre los disolventes no susceptibles de oxidar las nanopartículas filiformes o de oxidarlas solo parcialmente y de manera limitada.

10 Además, ventajosamente y según la invención, comprendiendo la matriz sólida al menos un material polimérico, la composición líquida precursora es una solución del mencionado material polimérico en un disolvente líquido elegido entre el disolvente de la dispersión de nanopartículas filiformes, los disolventes miscibles con el disolvente de la dispersión de nanopartículas filiformes. Ventajosamente, la dispersión de nanopartículas filiformes puede incorporarse a la mencionada composición líquida precursora durante una etapa de fabricación de la matriz sólida.

15 Ventajosamente y según la invención, comprendiendo la matriz sólida al menos un material termoplástico, la composición líquida precursora está formada por la matriz sólida en estado fundido. Como variante, ventajosamente y según la invención, comprendiendo la matriz sólida al menos un material termoendurecible, la composición líquida precursora está formada por al menos una composición líquida que entra en la composición del material termoendurecible.

20 Ventajosamente y según la invención, comprendiendo la matriz sólida al menos un material reticulado, en particular termoreticulado, la composición líquida precursora está formada por al menos una composición líquida que entra en la composición del material reticulado, en particular termoreticulado.

25 Por otra parte, ventajosamente y según la invención, la dispersión de las nanopartículas filiformes en la composición líquida precursora se somete a ultrasonidos.

30 Además, ventajosamente, en un procedimiento según la invención, se utilizan nanopartículas filiformes según al menos una de las características mencionadas anteriormente. Ventajosamente y según la invención, se utiliza una cantidad de nanopartículas filiformes comprendida entre el 0,5 % y el 5 % en volumen. Se utiliza una cantidad de nanopartículas filiformes metálicas esencialmente comprendida entre el 0,5 % y el 5,0 %, adaptada para mitigar el aumento de la masa del material compuesto conservando al mismo tiempo, por una parte, un valor de conductividad eléctrica elevada, concretamente superior a 1 S.m^{-1} y, por otra parte, las propiedades mecánicas del material polimérico inicial.

35 La invención permite, por primera vez, obtener un material sólido compuesto con propiedades mecánicas que corresponden al menos esencialmente a las de una matriz sólida aislante (homogénea o compuesta) con una conductividad eléctrica elevada, superior a 1 S.m^{-1} , típicamente aproximadamente 10^2 S.m^{-1} . De este modo, un material según la invención puede, ventajosamente, sustituir los materiales metálicos tradicionalmente utilizados (aceros, aleaciones ligeras...), concretamente para la construcción de piezas de soporte y/o de estructura en los vehículos, concretamente las aeronaves, o incluso en los edificios.

40 Un material compuesto según la invención puede, asimismo, utilizarse a modo de cola o de unión, para la realización de materiales de ensamblajes pegados. En particular, un material compuesto según la invención se adapta para permitir la realización de una cola compuesta conductora.

45 Asimismo, un material compuesto según la invención puede utilizarse, a modo de revestimiento compuesto, para la realización de pinturas compuestas de elevada conductividad eléctrica volumétrica, concretamente superior a 1 S.m^{-1} , típicamente aproximadamente 10^2 S.m^{-1} , y con resistencia superficial (en unidad estandarizada según las normas ASTM D257.99 y ESDSTM 11.11.2001) inferior a $10.000 \Omega/\text{cuadrado}$.

50 Ventajosamente, un material compuesto según la invención se adapta para permitir la realización de piezas calefactoras, concretamente por efecto Joule, de las que una de las aplicaciones es, a modo de ejemplo no limitativo, el desescarchado de superficie.

55 Otros objetivos, características y ventajas de la invención se mostrarán tras la lectura de la descripción que sigue, que remite a las figuras anexas, y de los ejemplos que siguen a modo no limitativo, en los que:

- 60
- la figura 1 es un esquema sinóptico descriptivo de un procedimiento de fabricación de nanopartículas filiformes metálicas;
 - la figura 2 es un esquema en perspectiva de un dispositivo empleado en un procedimiento de fabricación de nanopartículas filiformes metálicas;
 - la figura 3 es una vista en sección de un detalle de un dispositivo de electrodeposición según la invención;
- 65
- la figura 4 es un organigrama general de un procedimiento según la invención.

En un procedimiento de fabricación de nanopartículas 1 filiformes metálicas según la invención, representado en la figura 1, se utiliza una membrana 2 sólida que presenta unos canales 3 paralelos pasantes y que desembocan sobre las dos caras principales de la mencionada membrana 2. Por ejemplo, la membrana 2 es una capa porosa obtenida por anodización de un sustrato de aluminio, por ejemplo de grosor esencialmente de aproximadamente 50 μm y que presenta unos poros cuyo diámetro medio de la sección derecha paralela a las caras principales de la capa porosa es, por ejemplo, de aproximadamente 200 nm. La membrana 2 es, por ejemplo, una membrana de filtración de alúmina (Porous Anodised Alumina Whatman, Ref. 6809-5022 y 6809-5002). En un procedimiento según la invención, el grosor de la membrana 2 y su porosidad media se adaptan para permitir la fabricación de nanopartículas 1 filiformes metálicas que presentan una dimensión inferior a 500 nm y un factor de forma elevado, concretamente superior a 50.

Se realiza una etapa 21 de aplicación de una capa 14 de plata metálica sobre una de las caras principales de la mencionada membrana 2, adaptándose la mencionada capa 14 para cerrar los canales 3 sobre la cara catódica de la membrana 2 y para formar un contacto eléctricamente conductor entre una placa 6 de metal conductor, por ejemplo de cobre o de plata, que forma el cátodo de un dispositivo de electrodeposición y la membrana 2. Esta aplicación se realiza por cualquier medio apropiado, concretamente por pulverización catódica o "sputtering" de un sustrato de plata sobre la cara catódica de la membrana 2.

Se forma una unión eléctricamente conductora entre la placa 6 que forma el cátodo del dispositivo de electrodeposición y la cara catódica de la membrana 2 por contacto de la capa 14 de plata de la membrana 2 con la placa 6 que forma el cátodo. Se realiza esta unión eléctricamente conductora sellando la membrana 2 y la placa 6 por medios mecánicos y/o adhesivos, concretamente por laca de plata.

Se dispone un ánodo 7 frente a la cara de la membrana 2, opuesta al cátodo. El ánodo 7, el cátodo 6 y la membrana 2 se sumen en un baño 4 electrolítico. El ánodo 7 está formado por un hilo metálico macizo, concretamente por un hilo constituido por el metal macizo que se va a electrodepositar y cuyo diámetro es de aproximadamente 1 mm. Sin embargo, en un dispositivo de empleo de un procedimiento según la invención, el ánodo 7 puede estar formado por una cinta, por una rejilla o por una placa. El ánodo 7 presenta la misma composición química que el metal que forma los cationes del baño de electrodeposición. Se coloca el ánodo 7 paralelamente a la superficie accesible de la membrana 2 y a una distancia de aproximadamente 1 cm de la superficie accesible de la membrana 2 sólida.

En este dispositivo, representado en la figura 2, el ánodo 7 se une al borne positivo de un generador de corriente continua y el cátodo 6 se une al borne negativo de este generador.

En esta configuración, el dispositivo de electrodeposición formado de este modo, representado en la figura 2, se adapta para permitir el establecimiento de una corriente estable durante la electrodeposición y la formación de nanopartículas 1 filiformes con factor de forma elevado y con gran conductividad en los canales 3 de la membrana 2.

El dispositivo de electrodeposición comprende, además, unos medios para la agitación y la homogeneización del baño 4 de electrodeposición. Estos medios para la agitación y la homogeneización comprenden, por ejemplo, un órgano 24 magnético para la agitación, colocado en el baño de electrodeposición, de modo que este órgano no entre en contacto ni con la membrana 2 sólida ni con el hilo metálico que forma el ánodo 7. Además, el baño 4 de electrodeposición se mantiene a una temperatura predeterminada inferior a 80°, concretamente comprendida entre 40 °C y 60 °C, en particular de aproximadamente 50 °C para la electrodeposición de oro, por calentamiento del baño 4 de electrodeposición por un órgano 25 de calentamiento dispuesto debajo de la placa 6 que forma el cátodo.

En una etapa 16 preliminar de electrodeposición, se forma una capa 18 de inicio de crecimiento, realizando una electrodeposición con un baño de electrodeposición formado por una solución que contiene especies catiónicas de níquel, concretamente una solución, denominada solución de Watts, que contiene cationes Ni^{2+} . Esta electrodeposición del metal iniciador se realiza en el fondo de los canales 3 de la membrana 2 a partir de la capa 14 de plata que los cierra. Se realiza esta electrodeposición de manera que el grosor de la capa 18 de inicio de crecimiento obtenida sea, por ejemplo, de aproximadamente 3 μm . Se obtiene una capa de níquel de este tipo al final de la etapa 16 preliminar de electrodeposición con una duración de electrodeposición esencialmente de aproximadamente 5 min para un valor medio de corriente eléctrica de aproximadamente 80 mA.

En una etapa subsiguiente 17 de electrodeposición de las nanopartículas 1 filiformes metálicas, se sustituye el baño electrolítico anterior por un baño que comprende la(s) especie(s) metálica(s) de las nanopartículas 1 filiformes metálicas que se van a preparar y se realiza una electrodeposición de este metal, concretamente con una tensión entre el cátodo 6 y el ánodo 7 del dispositivo de electrodeposición, por ejemplo, para la electrodeposición de oro, con valor inferior a 1 V, concretamente de aproximadamente 0,7 V. En estas condiciones, la intensidad inicial de la corriente en el dispositivo de electrodeposición es, esencialmente, de aproximadamente 3,5 mA. Durante el depósito del metal de las nanopartículas 1 filiformes metálicas, la intensidad de la corriente decrece hasta alcanzar un valor de aproximadamente 0,9 mA. De este modo, se forma un material compuesto formado por una capa de alúmina cuyos poros forman un molde de nanopartículas 1 filiformes metálicas. Las nanopartículas 1 filiformes formadas presentan una estructura metálica próxima a la estructura del metal macizo y presentan las propiedades conductoras del metal macizo. Las nanopartículas 1 filiformes metálicas obtenidas de este modo presentan un factor de forma elevado. Las nanopartículas 1 filiformes metálicas obtenidas de este modo presentan una longitud que corresponde a la de los

canales, por ejemplo superior a 40 μm , concretamente de aproximadamente 50 μm .

En un procedimiento según la invención, representado en la figura 1, a continuación se disocian la membrana 2 y la placa 6 que forma el cátodo del dispositivo de electrodeposición para liberar la cara principal de la mencionada membrana 2 que presenta la capa 14 de plata.

En el momento del tratamiento 9 de disolución posterior, se realiza una etapa 15 de ataque ácido de la capa 14 de plata expuesta de este modo y de la capa 18 de inicio de crecimiento formada por níquel. Esta etapa 15 de ataque ácido se realiza taponando la superficie de la membrana 2 con un algodón empapado con una solución de ácido nítrico con una concentración másica del 68 %. Asimismo, se puede realizar esta etapa 15 de ataque ácido según cualquier método apropiado adaptado para permitir la disolución de la plata y del níquel sin, no obstante, permitir esencialmente la disolución de la alúmina de la membrana 2 sólida. De este modo, se elimina la capa 14 de plata y al menos una parte del grosor de la capa 18 de níquel, preservando al mismo tiempo las nanopartículas 1 filiformes metálicas de la mencionada etapa 15 de ataque ácido.

A continuación, se realiza una etapa 10 de ataque alcalino y de disolución de la membrana 2 que comprende las nanopartículas 1 filiformes metálicas, en condiciones adaptadas para permitir un ataque básico y una solubilización de la alúmina de la membrana 2 sólida en un baño de disolución alcalino, preservando al mismo tiempo el metal de las nanopartículas 1 filiformes metálicas.

Se sumerge, por ejemplo, la membrana 2 que comprende las nanopartículas 1 filiformes metálicas en el baño formado por una solución acuosa alcalina de hidróxido de sodio o de hidróxido de potasio, a temperatura ambiente, concretamente a una temperatura comprendida entre 20 °C y 25 °C. Se elige una concentración de sal alcalina en la solución comprendida entre 0,1 g/L y la concentración de saturación de la solución, concretamente una concentración esencialmente de aproximadamente 48 g/L. Con una duración de tratamiento de 15 min en una solución de hidróxido de sodio con 48 g/L, la alúmina de la membrana 2 se solubiliza completamente en la solución acuosa de hidróxido de sodio y las nanopartículas 1 filiformes metálicas sólidas se liberan en suspensión en la mencionada solución acuosa de hidróxido de sodio.

Es particularmente ventajoso, en un procedimiento según la invención, separar, por una parte, la solución acuosa alcalina que contiene el exceso de hidróxido de sodio y la alúmina solubilizada y, por otra parte, las nanopartículas 1 filiformes metálicas para permitir el uso posterior de las nanopartículas 1 filiformes metálicas. Esta separación 19 se realiza por filtración de las nanopartículas 1 filiformes metálicas y de la solución acuosa alcalina, utilizando una membrana de poliamida que presenta una porosidad media de aproximadamente 0,2 μm . Se utiliza una membrana de nailon WHATMAN (Ref. 7402-004) sobre la que se retienen las nanopartículas 1 filiformes metálicas. Esta etapa de separación 19 por filtración se realiza por cualquier medio apropiado, por ejemplo medios de filtración al vacío o a presión atmosférica. A continuación, se realiza, sobre la membrana de poliamida, una etapa de lavado de las nanopartículas filiformes metálicas con una cantidad de agua destilada adaptada para permitir la eliminación de la solución acuosa alcalina y de la alúmina solubilizada. Por supuesto, es preferible no dejar las nanopartículas 1 filiformes metálicas en contacto directo con el oxígeno del aire, para minimizar los riesgos de oxidación de las nanopartículas 1 filiformes metálicas.

Con objeto de pesar la masa de las nanopartículas 1 filiformes metálicas producida en el momento de un procedimiento de fabricación según la invención, se realiza un aclarado de las nanopartículas 1 filiformes metálicas con un disolvente volátil, concretamente un disolvente elegido entre la acetona y el etanol. A continuación, se secan por calentamiento las nanopartículas 1 filiformes metálicas obtenidas, a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del disolvente volátil, concretamente a 60 °C para la acetona.

Es preferible conservar las nanopartículas 1 filiformes metálicas protegidas del aire en un disolvente usual, por ejemplo elegido en el grupo formado por el agua, la acetona, el tolueno. Las nanopartículas 1 filiformes metálicas se dispersan en el disolvente para evitar la formación de agregados de nanopartículas 1 filiformes metálicas. Ventajosamente, las nanopartículas 1 filiformes metálicas se dispersan en el disolvente por un tratamiento 23 de la suspensión de las nanopartículas 1 filiformes en medio líquido en un baño de ultrasonidos con una frecuencia esencialmente de aproximadamente 20 kHz para una potencia de aproximadamente 500 W.

En un procedimiento de fabricación de un material 33 sólido compuesto eléctricamente conductor según la invención, representado en la figura 4, se realiza una dispersión de nanopartículas 1 filiformes metálicas en estado no oxidado, que presentan una dimensión inferior a 500 nm y con factor de forma elevado -concretamente superior a 50-, en una composición 30 líquida precursora de una matriz sólida. Se elige la composición 30 líquida en el grupo formado por los polímeros aislantes eléctricos termoplásticos y los polímeros aislantes eléctricos termoendurecibles. Por ejemplo, se elige un aislante eléctrico termoplástico en el grupo formado por la poliamida y los copolímeros de polifluoruro de vinilideno (PVDF) y de trifluoroetileno (TRFE). Un copolímero PVDF-TRFE presenta, ventajosamente, una conductividad intrínseca de aproximadamente 10^{-12} S.m⁻¹. Se realiza esta dispersión por mezcla 31, por una parte, de una suspensión de nanopartículas 1 filiformes metálicas en estado no oxidado en un medio líquido formado por un disolvente y, por otra parte, por una composición líquida obtenida por solubilización de un polímero aislante eléctrico en el mismo disolvente. Por ejemplo, se disuelve una cantidad de un copolímero de PVDF-TRFE en una cantidad de

acetona y se le añade una cantidad de la suspensión de nanopartículas 1 filiformes en la acetona. Se realiza esta mezcla de manera que la proporción volúmica de nanopartículas 1 filiformes metálicas y de copolímero sea inferior a 10 %, en particular próxima al 5 %. Se homogeneiza la mezcla de las nanopartículas 1 filiformes y la composición 30 de PVDF-TRFE en la acetona. Es posible mejorar la dispersión de las nanopartículas 1 filiformes sólidas en la mezcla líquida por un tratamiento de la suspensión con ultrasonidos.

Posteriormente, se realiza una etapa 32 de eliminación del disolvente. Se realiza esta etapa de eliminación del disolvente por cualquier medio apropiado, concretamente por evaporación del disolvente a presión atmosférica, concretamente en caliente, o bien por evaporación con presión reducida. Se obtiene un compuesto formado por una dispersión de nanopartículas 1 filiformes en una matriz sólida de PVDF-TRFE.

A continuación, se realiza una etapa 33 de conformación del material sólido compuesto según la invención. Esta conformación se realiza por cualquier medio apropiado y, concretamente, por prensado y/o moldeo en caliente.

En un procedimiento según la invención, se utilizan nanopartículas 1 filiformes metálicas susceptibles de obtenerse por un procedimiento de fabricación representado en la figura 1. Se preparan unas nanopartículas filiformes 1 metálicas de este tipo, asimismo llamadas nanohilos, con factor de forma superior a 50, por un procedimiento de electrodeposición de plata en los canales de una membrana sólida porosa, descrito en los ejemplos 1 a 5.

EJEMPLO 1: Preparación de nanohilos de oro.

Se trata por pulverización catódica una membrana de filtración de alúmina (Porous Anodised Alumina, Whatman, Ref. 6809-5022 o 6809-5002) con plata para depositar una película de plata que cubra la superficie de la membrana de filtración. Se aplica la cara de la membrana sólida revestida con plata (superficie conductora catódica) sobre la placa que forma el cátodo de un dispositivo de electrodeposición, para formar un contacto eléctricamente conductor entre la placa que forma el cátodo y la superficie plateada de la membrana de filtración. A continuación, se deposita, en el momento de la etapa preliminar de electrodeposición, la primera capa de inicio de crecimiento a partir de una solución electrolítica de Watts que contiene iones Ni^{2+} . Se controla la intensidad de la corriente establecida entre el ánodo y el cátodo, de manera que el valor de esta se mantenga en 80 mA durante 5 min a temperatura ambiente. De este modo, se obtiene, sobre el fondo de los poros abiertos de la membrana sólida, un depósito de níquel metálico de grosor esencialmente de aproximadamente 3 μm . Se realiza un aclarado de los canales de la membrana sólida para extraer de los canales los cationes metálicos del baño de electrodeposición de la etapa preliminar de electrodeposición.

Para la etapa de electrodeposición de los nanohilos de oro, se sustituye el ánodo de níquel del dispositivo de electrodeposición por un ánodo de oro y se sustituye la solución de Watts por una solución de oro complejoado con aniones tiosulfato-tiosulfito desprovistos de cianuro. Se realiza una electrodeposición con una tensión de 0,7 V y manteniendo la temperatura de la solución electrolítica en un valor próximo a 50 °C, con agitación magnética. En estas condiciones, la intensidad inicial de la corriente eléctrica es esencialmente de aproximadamente 3,5 mA y decrece durante el depósito hasta un valor de aproximadamente 0,9 mA. Se trata la cara catódica de la membrana sólida sumergiendo la membrana sólida en una solución acuosa de ácido nítrico con una concentración másica de 680 g/L. A continuación, se sumerge la membrana sólida que contiene las nanopartículas metálicas en una solución acuosa de sosa con una concentración de 48 g/L. Al cabo de 15 min de tratamiento, los nanohilos de oro se liberan en la solución de sosa. A continuación, se separan por filtración los nanohilos de oro liberados y la solución alcalina. Se lavan los nanohilos de oro con acetona. Es preferible almacenar los nanohilos de oro preparados de este modo en el mismo disolvente. Se obtienen 25 mg de nanohilos de oro por cm^2 de membrana sólida. Estos nanohilos de oro presentan un diámetro medio de aproximadamente 200 nm y una longitud de aproximadamente 50 μm para un factor de forma esencialmente próximo a 250.

EJEMPLO 2: Preparación de nanohilos de níquel.

Se prepara, como se ha descrito en el ejemplo 1, una membrana de filtración de alúmina que presenta una película de plata sobre su cara catódica y una capa de inicio de crecimiento de níquel.

Para la etapa de electrodeposición de los nanohilos de níquel, se conservan el ánodo de níquel del dispositivo de electrodeposición y la solución de Watts. Se realiza una electrodeposición con una tensión comprendida entre 3 V y 4 V, concretamente de aproximadamente 3 V y manteniendo la temperatura de la solución electrolítica en un valor próximo a la temperatura ambiente y sin agitación de la solución electrolítica. En estas condiciones, se obtienen nanohilos de níquel con una longitud esencialmente de aproximadamente 50 μm en 40 min con una intensidad inicial de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo de aproximadamente 180 mA, en 60 min con una intensidad inicial de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo de aproximadamente 98 mA, en 90 min con una intensidad inicial de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo de aproximadamente 65 mA.

Se eliminan, de la misma manera que en el ejemplo 1, la plata y el níquel de superficie de la membrana sólida y se liberan los nanohilos de níquel por tratamiento alcalino. Se obtienen 12 mg de nanohilos de níquel por cm^2 de membrana sólida. Estos nanohilos de níquel presentan un diámetro medio de aproximadamente 200 nm y una longitud de aproximadamente 50 μm para un factor de forma próximo a 250.

EJEMPLO 3: Preparación de nanohilos de cobalto.

5 Se prepara, como se ha descrito en el ejemplo 1, una membrana de filtración de alúmina que presenta una película de plata sobre su cara catódica y una capa de inicio de crecimiento de níquel.

10 Para la etapa de electrodeposición de los nanohilos de cobalto, se utilizan un ánodo de cobalto y una solución acuosa de sulfato de cobalto (Co^{2+}). Presentando el cobalto un par electroquímico próximo al del níquel, se realiza una electrodeposición con una tensión comprendida entre 3 V y 4 V y manteniendo la temperatura de la solución electrolítica en un valor próximo a la temperatura ambiente y sin agitación de la solución electrolítica. En estas condiciones, se obtienen nanohilos de cobalto con una longitud esencialmente de aproximadamente 50 μm en 40 min con una intensidad inicial de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo de aproximadamente 180 mA, en 60 min con una intensidad inicial de corriente eléctrica de aproximadamente 98 mA, en 90 min con una intensidad inicial de corriente eléctrica de aproximadamente 65 mA.

15 Se eliminan, de la misma manera que en el ejemplo 1, la plata y el níquel de superficie de la membrana sólida y se liberan los nanohilos de cobalto por tratamiento alcalino.

EJEMPLO 4: Preparación de nanohilos de plata.

20 Se prepara, como se ha descrito en el ejemplo 1, una membrana de filtración de alúmina que presenta una película de plata sobre su cara catódica y una capa de inicio de crecimiento de níquel.

25 Para la etapa de electrodeposición de los nanohilos de plata, se utilizan un ánodo de plata y una solución acuosa de sulfato de plata. Se realiza una electrodeposición con una tensión próxima a 0,25 V y manteniendo la temperatura de la solución electrolítica en un valor próximo a 30 °C con agitación de la solución electrolítica. En estas condiciones, se obtienen nanohilos de plata con una longitud esencialmente de aproximadamente 50 μm en 180 min con una intensidad inicial de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo de aproximadamente 9 mA.

30 Se eliminan, de la misma manera que en el ejemplo 1, la plata y el níquel de superficie de la membrana sólida y se liberan los nanohilos de plata por tratamiento alcalino.

EJEMPLO 5: Preparación de nanohilos de cobre.

35 Se prepara, como se ha descrito en el ejemplo 1, una membrana de filtración de alúmina que presenta una película de plata sobre su cara catódica y una capa de inicio de crecimiento de níquel.

40 Para la etapa de electrodeposición de los nanohilos de cobre, se utilizan un ánodo de cobre y una solución acuosa de sulfato de cobre (Cu^{2+}). Se realiza una electrodeposición con una tensión próxima a 0,5 V, particularmente a 0,6 V y manteniendo la temperatura de la solución electrolítica en un valor próximo a la temperatura ambiente y sin agitación de la solución electrolítica. En estas condiciones, se obtienen nanopartículas de cobre con una longitud esencialmente de aproximadamente 50 μm en 30 min con una intensidad inicial de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo de aproximadamente 100 mA.

45 Se eliminan, de la misma forma que en el ejemplo 1, la plata y el níquel de superficie de la membrana sólida y se liberan los nanohilos de cobre por tratamiento alcalino.

EJEMPLO 6: Preparación de un material compuesto conductor basado en una matriz termoplástica (PVDF-TRFE).

50 Se dispersan 250 mg de nanopartículas de oro (nanohilos de oro obtenidos según el ejemplo 1) en 15 mL de acetona y se somete la suspensión obtenida a un tratamiento con ultrasonidos en un baño de ultrasonidos con una frecuencia esencialmente de aproximadamente 20 kHz, para una potencia dispersada de aproximadamente 500 W. Por otra parte, se solubilizan 443 mg de PVDF-TRFE en 10 mL de acetona y se añade la suspensión de nanohilos de oro en la solución de PVDF-TRFE. Se homogeneiza esta mezcla por tratamiento con ultrasonidos con una frecuencia de aproximadamente 20 kHz, para una potencia dispersada de aproximadamente 500 W, para preservar la estructura de los nanohilos. Se elimina la acetona de la mezcla por evaporación de la acetona con presión reducida en un evaporador rotatorio y se prensa el material compuesto obtenido para obtener una película polimérica de 150 μm de grosor. El nivel de carga de los nanohilos de oro en el material compuesto obtenido de este modo está próximo al 5 % en volumen. Una carga de este tipo del 5 % en volumen de los nanohilos de oro en el material compuesto corresponde a un aumento de la masa del 30 % del material compuesto. La conductividad del material compuesto es de $10^2 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Además, y de manera particularmente ventajosa, el umbral de percolación de un material compuesto de este tipo, por debajo del que el material pierde su conductividad, es de aproximadamente el 2 % (en volumen).

65 A modo comparativo, para alcanzar una conductividad de este tipo de $10^2 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ con una composición de partículas micrométricas con factor de forma inferior a 50 en un copolímero de PVDF-TRFE, el nivel de carga volúmica debería ser de al menos el 28 % y el aumento de la masa del material compuesto sería de aproximadamente el 70 % y

afectando esencialmente las propiedades mecánicas del compuesto final.

EJEMPLO 7: Preparación de un material compuesto conductor basado en una matriz termoendurecible (resina epoxi).

5 Se dispersan 250 mg de las nanopartículas de plata (nanohilos de plata) en 15 mL de acetona y se somete la suspensión obtenida a un tratamiento con ultrasonidos en un baño de ultrasonidos con una frecuencia esencialmente de aproximadamente 20 kHz, para una potencia dispersada de aproximadamente 500 W. Por otra parte, se solubilizan 515 mg de resina epoxi de tipo DGEBA (Éter Diglicídico del Bisfenol-A) con un endurecedor formado por una amina en 10 mL de acetona y se añade la suspensión de nanohilos de plata en la solución de resina epoxi. Se homogeneiza esta
10 mezcla por agitación mecánica, después por tratamiento con ultrasonidos con una frecuencia de aproximadamente 20 kHz, para una potencia dispersada de aproximadamente 500 W, para preservar la estructura de los nanohilos. Se elimina la acetona de la mezcla por evaporación de la acetona con presión reducida en un evaporador rotatorio. A continuación, se desgasifica la suspensión homogénea de los nanohilos de plata en la matriz epoxi con presión inferior a la presión atmosférica y se realiza la polimerización de la resina y del endurecedor a temperatura ambiente.

15 El nivel de carga de los nanohilos de plata en el material compuesto obtenido de este modo está próximo al 5 % en volumen. Una carga de este tipo del 5 % en volumen de los nanohilos de plata en el material compuesto corresponde a un aumento de la masa del 33 % del material compuesto. La conductividad del material compuesto es de 10^2 S.m^{-1} . Además, y de manera particularmente ventajosa, el umbral de percolación de un material compuesto de este tipo, por debajo del que el material no es eléctricamente conductor, es de aproximadamente el 2 % (en volumen).

A modo comparativo, para alcanzar una conductividad de 10^2 S.m^{-1} de este tipo con una composición de partículas micrométricas con factor de forma inferior a 50 en una resina epoxi de tipo DGEBA, el nivel de carga volúmica debería ser de al menos el 20 % y el aumento de la masa del material compuesto sería de aproximadamente el 70 %.

25 EJEMPLO 8: Preparación de una película compuesta conductora basada en una matriz termoplástica (PEEK - polieteretercetona).

30 Se coloca 1 g de nanopartículas de plata (nanohilos de plata), cuya fabricación se describe en el ejemplo 4, y 2,35 g de polvo de PEEK en la tolva de una extrusora de doble tornillo llevada a la temperatura de 400 °C. El compuesto extruido se conforma, con prensa, a la temperatura de 400 °C para formar una película de 150 µm de grosor, después se enfría a temperatura ambiente. El nivel de carga de nanohilos de plata de la película compuesta obtenida de este modo está próximo al 5 % en volumen y aproximadamente el 30 % en masa. La conductividad eléctrica de la película compuesta es de 10^2 S.m^{-1} .

35 EJEMPLO 9: Preparación de un revestimiento compuesto conductor basado en una matriz de poliuretano.

40 Se dispersan 250 mg de nanopartículas de plata (nanohilos de plata), cuya fabricación se describe en el ejemplo 4, en una composición de poliols y se somete la suspensión obtenida a un tratamiento con ultrasonidos en un baño de ultrasonidos con una frecuencia esencialmente de aproximadamente 20 kHz, para una potencia dispersada de aproximadamente 500 W. A continuación, se añade a la suspensión el endurecedor de tipo isocianato. La suma de la masa del polioliol y de la masa del endurecedor es de 488 mg. El empleo del revestimiento compuesto es idéntico al del revestimiento de poliuretano que no contiene los nanohilos de plata. La suspensión precursora del revestimiento compuesto puede aplicarse, como una pintura, con brocha o por proyección.

45 El nivel de carga de los nanohilos de plata en el revestimiento compuesto obtenido de este modo está próximo al 5 % en volumen y aproximadamente el 34 % en masa. La conductividad del revestimiento compuesto es de 10^2 S.m^{-1} y su resistividad superficial es inferior a 10 Ω/cuadrado.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Material sólido compuesto eléctricamente conductor que comprende:

- 5
- una matriz sólida de material eléctricamente aislante,
 - una carga de material eléctricamente conductor,

caracterizado por que la mencionada carga comprende unas nanopartículas, denominadas nanopartículas (1) filiformes, que presentan:

- 10
- o una longitud que se extiende según una dirección principal de alargamiento,
 - o dos dimensiones, denominadas dimensiones ortogonales, que se extienden según dos direcciones transversales ortogonales entre sí y ortogonales a la mencionada dirección principal de alargamiento, siendo las mencionadas dimensiones ortogonales inferiores a la mencionada longitud e inferiores a 500 nm,
- 15
- y
 - o dos relaciones, denominadas factores de forma, entre la mencionada longitud y cada una de las dos dimensiones ortogonales, siendo los mencionados factores de forma superiores a 50,

20 estando repartidas las mencionadas nanopartículas (1) filiformes en el volumen de la matriz sólida con una cantidad en volumen inferior a 10 %, concretamente inferior a 5 %.

2. Material según la reivindicación 1, **caracterizado por que** las dos dimensiones ortogonales de las nanopartículas (1) filiformes están comprendidas entre 50 nm y 300 nm -concretamente de aproximadamente 200 nm-.

25 3. Material según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** las nanopartículas (1) filiformes presentan dos factores de forma superiores a 50 -concretamente de aproximadamente 250-.

30 4. Material según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** las nanopartículas (1) filiformes presentan una longitud superior a 1 µm, concretamente comprendida entre 30 µm y 300 µm, en particular de aproximadamente 50 µm.

5. Material según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la matriz (30) sólida comprende al menos un material polimérico.

35 6. Material según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** presenta una conductividad eléctrica superior a 1 S.m⁻¹, concretamente de aproximadamente 10² S.m⁻¹.

7. Procedimiento de obtención de un material sólido compuesto conductor **caracterizado por que** se realiza una dispersión de nanopartículas (1) filiformes de material eléctricamente conductor que presentan:

- 40
- o una longitud que se extiende según una dirección principal de alargamiento,
 - o dos dimensiones, denominadas dimensiones ortogonales, que se extienden según dos direcciones transversales ortogonales entre sí y ortogonales a la mencionada dirección principal de alargamiento, siendo las mencionadas dimensiones ortogonales inferiores a la mencionada longitud e inferiores a 500 nm,
- 45
- y
 - o dos relaciones, denominadas factores de forma, entre la longitud y cada una de las dos dimensiones ortogonales, siendo los mencionados factores de forma superiores a 50,
- 50
- en una composición (30) líquida precursora de una matriz sólida de material eléctricamente aislante, para obtener una cantidad en volumen de nanopartículas (1) filiformes en el material compuesto inferior a 10 %.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que**:

- 55
- se realiza la dispersión de las nanopartículas (1) filiformes en un disolvente líquido;
 - se mezcla esta dispersión en la composición (30) líquida precursora;
 - se elimina el disolvente líquido.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que**, comprendiendo la matriz sólida al menos un material polimérico, la composición (30) líquida precursora es una solución del mencionado material polimérico en un disolvente líquido elegido entre el disolvente de la dispersión de nanopartículas (1) filiformes y los disolventes miscibles con el disolvente de la dispersión de nanopartículas (1) filiformes.

60 10. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que**, comprendiendo la matriz sólida al menos un material termoplástico, la composición (30) líquida precursora está formada por la matriz sólida en estado fundido.

65 11. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que**, comprendiendo la matriz sólida al menos un material termoendurecible, la composición (30) líquida precursora está formada por al menos una composición líquida

que entra en la composición del material termoendurecible.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que**, comprendiendo la matriz sólida al menos un material reticulado, la composición (30) líquida precursora está formada por al menos una composición líquida que entra en la composición del material reticulado.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 12, **caracterizado por que** la dispersión de las nanopartículas (1) filiformes en la composición (30) líquida precursora se somete a ultrasonidos.

10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 13, **caracterizado por que** se utilizan nanopartículas (1) filiformes cuyas dos dimensiones ortogonales están comprendidas entre 50 nm y 300 nm -concretamente de aproximadamente 200 nm-.

15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 14, **caracterizado por que** las nanopartículas (1) filiformes presentan una longitud, que se extiende según una dirección principal de alargamiento, superior a 1 μm , concretamente comprendida entre 30 μm y 300 μm , en particular de aproximadamente 50 μm .

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig 1

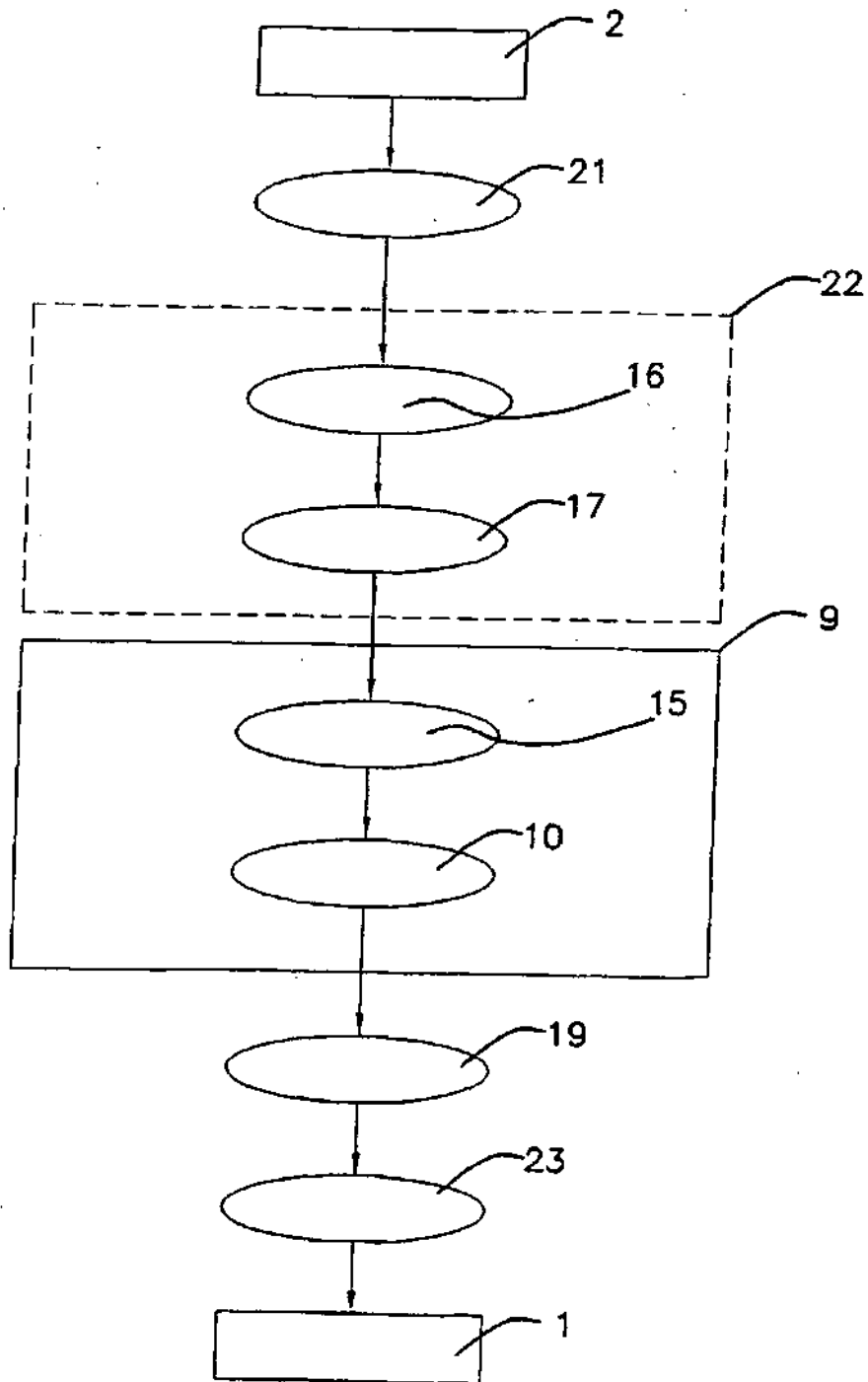


Fig 2

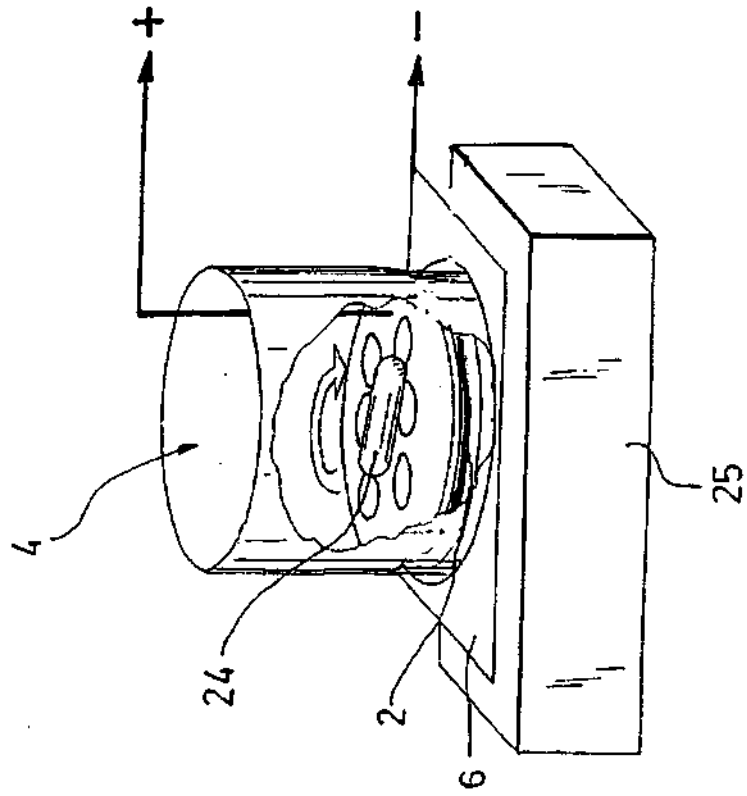


Fig 3

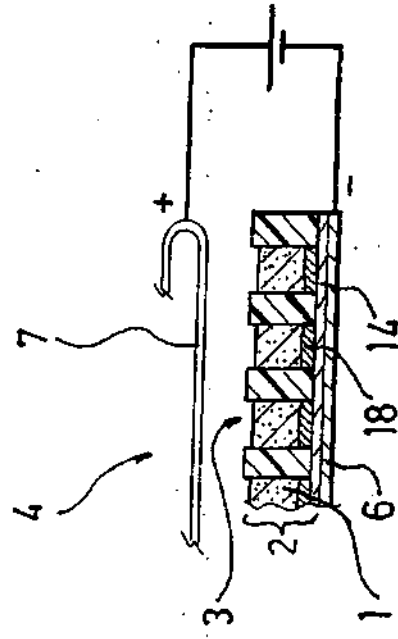


Fig 4

