

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 466**

51 Int. Cl.:

**C01B 31/04** (2006.01)  
**B82Y 30/00** (2011.01)  
**H05H 1/24** (2006.01)  
**C09C 1/44** (2006.01)  
**B01J 19/08** (2006.01)  
**C01B 31/02** (2006.01)  
**H01J 19/02** (2006.01)  
**B82Y 40/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2011 E 11810859 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2649136**

54 Título: **Materiales en forma de partículas, materiales compuestos que los comprenden, preparación y usos de los mismos**

30 Prioridad:

**08.12.2010 GB 201020836**  
**03.10.2011 GB 201117129**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.02.2016**

73 Titular/es:

**HAYDALE GRAPHENE INDUSTRIES PLC**  
**(100.0%)**  
**Clos Fferws Parc Hendre, Capel Hendre**  
**Ammanford, Carmarthenshire SA18 3BL, GB**

72 Inventor/es:

**WALTERS, IAN y**  
**WILLIAMS, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 560 466 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

Materiales en forma de partículas, materiales compuestos que los comprenden, preparación y usos de los mismos

5 Esta invención está relacionada con el tratamiento de materiales en forma de partículas.

Las propuestas del presente documento tienen aplicación particular para el procesamiento de material en forma de partículas inorgánico o mineral en el que algunas o todas las partículas comprenden, consisten en (o consisten esencialmente en) partículas o estructuras aglomeradas, enmarañadas o mutuamente coherentes, secundarias o principales, tales como nanopartículas o capas atómicas.

En particular, las realizaciones preferidas se refieren a materiales de carbono o que contienen carbono, en los que las partículas o estructuras principales mencionadas pueden ser alótropos especiales de carbono tales como fullerenos (en concreto fullerenos tubulares, es decir, nanotubos), o grafeno comprendidos en cuerpos grafiticos o de grafeno apilado. Las propuestas especiales del presente documento contribuyen a desagregar o separar las partículas o estructuras principales, tal como desenmarañar y separar los CNT o exfoliar grafeno, preferentemente con la dispersión posterior del mismo en un vehículo o material de matriz líquido.

#### 20 Antecedentes

##### CNT

Los nanotubos de carbono (CNT), sus notables propiedades y sus propiedades potenciales y los métodos de fabricación de los mismos se conocen desde hace muchos años. Sin embargo, sus usos industriales aún hoy son muy limitados, en gran medida debido a cuestiones de procesamiento y manipulación. Pueden fabricarse por diversos procesos pero los principales son descarga de arco desde electrodos que contienen carbono, y deposición de carbono en fase vapor, por ablación láser o CVD, sobre partículas catalíticas metálicas. Estos métodos pueden fabricar CNT de tipo de pared única o de múltiples paredes (SWCNT y MWCNT) y un experto en la materia los conoce bien.

Los CNT resultantes normalmente están contaminados con residuos de uno o más del catalizador, carbono amorfo y (normalmente indeseado) fullerenos cerrados, y estos residuos tienden a unir los CNT entre sí. Además, los CNT, como la mayoría de nanopartículas, tienen una fuerte tendencia a aglomerarse bajo la influencia de las fuerzas de van der Waals, debido a su área superficial específica extremadamente alta. Con los CNT esto empeora por su relación de aspecto muy alta, que conduce a enmarañado y devanado extensivos, y a estructuras tales como grumos, gránulos, haces enmarañados o "cuerdas" de CNT retorcidos. Los lotes de producción de volumen más alto de CNT preparados por los métodos mencionados anteriormente consistían esencialmente en tales estructuras agregadas enmarañadas y contaminadas.

Muchos de los usos importantes previstos para aprovechar las propiedades especiales de los CNT implican dispersarlos en materiales de matriz o aglutinantes. Como una fase de manipulación intermedia, se prevé la dispersión en un vehículo líquido, tal como agua o disolvente orgánico (especialmente en vista del riesgo para la salud que presentan las partículas secas). Sin embargo, la existencia rutinaria del producto a granel en forma de aglomerados enmarañados y su carencia de afinidad química relativa por el vehículo o la matriz, presenta un obstáculo formidable para la dispersión. Donde las dispersiones pueden formarse estas tienden a ser dispersiones de aglomerados, de manera que las propiedades de los propios CNT apenas están disponibles.

Se sabe cómo funcionalizar y dispersar agregados de nanopartículas en general, y los CNT en particular, usando una combinación agresiva de tratamientos mecánicos y químicos, por ejemplo, por ebullición en ácido para descomponer los contaminantes y funcionalizar la superficie del carbono y degradar los agregados usando métodos de alta cizalla tales como fresado, amolado o ultrasonidos. La dispersión puede estabilizarse entonces en algún grado en un vehículo líquido mediante tensioactivos u otros métodos de la química de coloides. Esto ha encontrado algún éxito, aunque estas técnicas para funcionalizar las partículas siguen siendo altamente ineficaces, inapropiadas y caras en cuanto a lo que respecta a su aplicación industrial. Además, consiguen aún solo niveles modestos de desagregación de los CNT individuales. Normalmente, los CNT aún están enrollados en cuerdas, y a menudo supone un daño estructural bastante grave para las capas de carbono (capas de grafeno de la pared de CNT) así como el acortamiento de los tubos, con la pérdida consecuente de las propiedades valiosas de los CNT. Cada sitio modificado químicamente (funcionalizado) representa un defecto estructural con un átomo de carbono que se ha perdido, o la redistribución del enlace.

Los CNT también presentan un peligro para la salud real o percibido si se inhalan o, en general, si entran en contacto con las membranas permeables del cuerpo. Por consiguiente, a pesar del amplio conocimiento de sus propiedades potenciales y de las maneras de fabricarlos, han encontrado una aplicación industrial limitada.

65

Grafeno

5 Por separado, el grafeno se conoce como la forma hexagonal monocapa del carbono, correspondiente a una única capa de la estructura del grafito pero con propiedades que superan a las de grafito debido a la ausencia de capas cercanas. Las capas de grafeno pueden hacerse de tamaños bastantes grandes mediante cuidadosa "exfoliación" mecánica, o intercalación, utilizando un oxidante tal como ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico, a partir de grafito, por reducción del óxido de grafeno exfoliado, o por crecimiento epitaxial sobre sustratos de otros materiales. Sin embargo, los métodos conocidos son laboriosos y caros.

10 El uso de materiales basados en grafito, con su estructura laminar característica (una lámina de grafeno que es una red hexagonal de átomos de carbono, y siendo el grafito una serie apilada de estas láminas) resulta relativamente atractivo en vista de los inconvenientes de los CNT. Incluso cuando son extremadamente finos (una o unas pocas capas) son más parecidos a partículas que los CNT y, en consecuencia, más seguros y menos difíciles de manipular y dispersar. Incluso más que con los CNT, sin embargo, no ha sido fácil un suministro a escala comercial de material de grafeno listo para su uso. Aunque los CNT se conocen desde hace muchos años, las primeras preparaciones con éxito de grafeno verdadero han ocurrido solo recientemente. El grafeno sintético desarrollado en el laboratorio está disponible solo en pequeñas cantidades a un coste enorme. Un existe número de aplicaciones prácticas importantes pero su implementación necesariamente está muy limitada.

20 Los otros métodos disponibles para producir material de grafeno son los siguientes. El grafito extraído de la mina se usa como material de partida. Una etapa de intercalado para posibilitar la exfoliación puede ser la intercalación química, intercalación electroquímica, intercalación en fase gas, intercalación en fase líquida, intercalación de fluido supercrítico o una combinación de las mismas. La intercalación química puede exponer el grafito a ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido nítrico, un ácido carboxílico, una solución de cloruro metálico, un compuesto metálico de halógeno, halógeno líquido o vapor, permanganato de potasio, nitrato alcalino, perclorato alcalino, un agente oxidante o una combinación de los mismos. Los halógenos pueden usarse también para intercalar, por ejemplo, desde bromo, yodo, cloruro de yodo, bromuro de yodo, cloruro de bromo, pentafluoruro de yodo, trifloruro de bromo, trifloruro de cloro, tricloruro de fósforo, tetracloruro, tribromuro, triyoduro o combinaciones de los mismos.

30 La intercalación electroquímica puede usar ácido nítrico o un ácido carboxílico como electrolito y como fuente de intercalado, con una densidad de corriente en el intervalo de 50 a 600 A/m<sup>2</sup> en el grafito, que se usa como un electrodo.

35 La etapa de exfoliar el grafito intercalado puede comprender exponer la estructura intercalada a una temperatura en el intervalo de 150 °C a 1.100 °C. Cuando la intercalación usa un ácido como intercalado, la exfoliación normalmente comprende exponer el grafito intercalado a una temperatura en el intervalo de 600 °C a 1.100 °C. Cuando la intercalación usa un halógeno o un compuesto de halógeno la exfoliación normalmente comprende exponer el grafito intercalado a una temperatura en el intervalo 50 °C a 350 °C.

**40 La invención**

El objetivo del presente documento es proporcionar métodos nuevos y útiles para tratar materiales en forma de partículas, métodos para preparar materiales compuestos que comprenden tales materiales en forma de partículas tratados, y métodos de fabricación de artículos y dispositivos que comprenden tales materiales compuestos.

45 Los aspectos de la invención incluyen los siguientes.

50 Un primer aspecto es un método de tratamiento de partículas de acuerdo con la reivindicación 1 para disgregar, desaglomerar, exfoliar, limpiar o funcionalizar partículas, en el que las partículas para el tratamiento se someten a tratamiento con plasma en una cámara de tratamiento que contiene o comprende múltiples cuerpos de contacto sólidos eléctricamente conductores, agitándose las partículas con dichos cuerpos de contacto y estando en contacto con plasma en la cámara de tratamiento.

55 Las partículas que se van a tratar son preferentemente partículas de carbono, tales como partículas que consisten en o comprenden grafito, nanotubos de carbono (CNT) u otras nanopartículas.

60 Dichos cuerpos de contacto pueden moverse en la cámara de tratamiento. La cámara de tratamiento puede ser un tambor, preferentemente un tambor rotatorio, en el que una pluralidad de los cuerpos de contacto se voltean o agitan con las partículas que se van a tratar. La pared de la vasija de tratamiento puede ser conductora y formar un contra-electrodo con un electrodo que se extiende dentro de un espacio interior de la cámara de tratamiento.

Durante el tratamiento, se forma deseablemente un plasma incandescente sobre las superficies de los cuerpos de contacto o las formaciones de contacto.

65 Los cuerpos de contacto adecuados son bolas metálicas o bolas recubiertas con metal. Los cuerpos de contacto o formaciones de contacto pueden conformarse para tener un diámetro, y el diámetro deseablemente es al menos 1

mm y no mayor de 60 mm.

La presión en la vasija de tratamiento normalmente es menor de 500 Pa. Deseablemente durante el tratamiento, se alimenta gas a la cámara de tratamiento y el gas se retira de la cámara de tratamiento a través de un filtro. Es decir, se alimenta a través de este para mantener la composición química, si fuera necesario, y/o para evitar la acumulación de cualquier contaminación.

El material tratado, es decir, las partículas o componentes disgregados, desaglomerados o exfoliados de las mismas resultantes del tratamiento, pueden funcionalizarse químicamente mediante los componentes del gas formador de plasma, por ejemplo formando funcionalidades carboxi, carbonilo, OH, amina, amida o halógeno sobre sus superficies. El gas formador de plasma en la cámara de tratamiento puede ser o comprender, por ejemplo, cualquiera de oxígeno, agua, peróxido de hidrógeno, alcohol, nitrógeno, amoníaco, compuesto orgánico que lleva amino, halógeno tal como flúor, halohidrocarburo tal como CF<sub>4</sub> y gases nobles.

En aspectos importantes las partículas que se van a tratar consisten en o comprenden carbono grafitico, tal como grafito extraído de la mina, que se exfolia mediante el tratamiento. Después del tratamiento, el material tratado puede comprender o consistir en plaquitas discretas grafiticas o de grafeno que tienen un espesor de plaquita menor de 100 nm y una dimensión principal perpendicular al espesor que es al menos 10 veces el espesor.

El tratamiento puede continuarse durante al menos 30 minutos y/o hasta que el material de carbono tratado comprenda en peso al menos un 90 % de plaquitas de menos de 100 nm de espesor y en el que la dimensión principal sea al menos 10 veces el espesor, preferentemente al menos 100 veces el espesor. Más preferentemente, el tratamiento continúa hasta que el material de carbono tratado comprenda en peso al menos un 80 %, preferentemente al menos un 90 % de plaquitas de menos de 30 nm de espesor, preferentemente menos de 20 nm de espesor y en las que la dimensión principal es al menos 10 veces el espesor, preferentemente al menos 100 veces el espesor.

Otro aspecto del presente documento es un método de preparación de una dispersión de partículas o un material compuesto, que comprende

- (a) tratar partículas por un método de tratamiento de partículas definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, y
- (b) dispersar el material tratado en un vehículo o material de matriz líquido.

Las partículas pueden dispersarse en dicho material de matriz que es polimérico, por ejemplo resina epoxi, poliolefina, poliuretano, poliéster, poliamida o material poli(met)acrílico o una mezcla o copolímero de tales tipos de polímero, o es un precursor, por ejemplo, un oligómero o monómero de tal polímero.

Especialmente en este aspecto el material tratado puede comprender nanotubos de carbono, o plaquitas grafiticas o de grafeno como se define en cualquier aspecto o aspecto preferido del presente documento, dispersado en dicha material de matriz polimérico preferentemente a menos del 10 % en peso del material compuesto, para preparar un material compuesto eléctricamente conductor.

Un aspecto adicional es un método de acuerdo con la reivindicación 15 para preparar un artículo o dispositivo que comprende un elemento o capa eléctricamente conductora que comprende o consiste en un material compuesto obtenido por un método como se define en la reivindicación 13 o 14, tal como un dispositivo fotovoltaico, un dispositivo de emisión de campo, un dispositivo de almacenamiento de hidrógeno, una batería o electrodo de batería.

Específicamente, respecto al material grafitico, se ha descubierto que usando los métodos de procesamiento de plasma descritos en este documento, un material grafitico de partida puede separarse eficazmente y con buenos rendimientos en plaquitas que no contienen más de unas pocas capas, y en ocasiones una única capa de grafeno. Esencialmente es un método en seco a temperaturas moderadas. Los materiales producto, disponibles por tanto en cantidades significativas a un coste razonable, se ha encontrado que proporcionan muchas o la mayor parte de las características altamente deseables asociadas con el verdadero grafeno sintético. Se ha descubierto también que los nanomateriales producidos, de hecho, especialmente debido a los grados controlables y relativamente uniformes de funcionalización de los mismos, pueden dispersarse en materiales de matriz, especialmente materiales poliméricos, proporcionando excelentes propiedades que pueden desplegarse por ejemplo en dispositivos fotovoltaicos, dispositivos de emisión de campo, almacenamiento de combustible de hidrógeno, electrodos de batería recargable y materiales compuestos reforzados (mecánicamente).

Se ha encontrado que las partículas procesadas con plasma de nuestra invención son notables por la uniformidad general y controlabilidad del grado de funcionalización de las superficies de la partícula durante el proceso. Presentan también una funcionalización eficaz durante el tratamiento de las superficies de las partículas de partida que inicialmente no estaban expuestas y ofrece un excelente rendimiento en esta área.

Como se ha mencionado, esta solicitud describe materiales de carbono en forma de partículas, materiales compuestos que contienen materiales en forma de partículas, productos y dispositivos que contienen, comprenden o están fabricados a partir de tales materiales compuestos y métodos de preparación y uso de todos estos.

5 La presente invención puede usarse para proporcionar material de carbono en forma de partículas que comprende o consiste en plaquitas discretas gráficas o de grafeno que tienen un espesor de plaquita menor de 100 nm y una dimensión principal (longitud o anchura) perpendicular al espesor.

10 El espesor de la plaquita preferentemente es menor de 70 nm, preferentemente menor de 50 nm, preferentemente menor de 30 nm, preferentemente menor de 26 nm, preferentemente menor de 10 nm, preferentemente menor de 5 nm. La dimensión principal preferentemente es al menos 10 veces, más preferentemente al menos 100 veces, más preferentemente al menos 1.000 veces, más preferentemente al menos 10.000 veces el espesor.

15 La longitud puede ser al menos 2 veces, al menos 3 veces, al menos 5 veces, o al menos 10 veces la anchura, por ejemplo, dependiendo del material de partida a partir del cual están fabricadas las plaquitas.

20 El material en forma de partículas puede comprender partículas distintas de tales plaquitas, por ejemplo nanotubos o nanovarillas, mezclados con las mismas. Deseablemente, la masa o población del material de carbono en forma de partículas comprende - en peso - al menos un 10 %, más preferentemente al menos un 20 %, más preferentemente al menos un 30 %, más preferentemente al menos un 40 %, más preferentemente al menos un 50 %, más preferentemente al menos un 60 %, más preferentemente al menos un 70 %, más preferentemente al menos un 80 % y quizás al menos un 90 %, teniendo todas o sustancialmente todas las plaquitas cualquier combinación de las dimensiones generales y preferidas y relaciones de dimensión especificadas anteriormente, con la condición de que dicho porcentaje se establezca únicamente en partículas en las que la dimensión principal es al menos 10 veces, más preferentemente solo en partículas en las que la dimensión principal es al menos 50 veces o al menos 100 veces el espesor. Adicional o alternativamente, puede establecerse únicamente en partículas cuya dimensión principal es al menos 500 nm. Es decir, las partículas ocasionalmente muy grandes o muy pequeñas pueden obviarse.

30 En particular, se prefiere que al menos el 90 %, todas o sustancialmente todas las plaquitas, sean menores de 100 nm de espesor, más preferentemente menores de 70 nm de espesor.

35 Como alternativa, los porcentajes pueden determinarse basándose en los números de partículas más que al peso, si se usa un método de recuento para la medición. La difracción láser se conoce bien como un medio para medir tamaños de partícula y perfiles de tamaño, y puede usarse, permitiendo o ajustándose a la forma plana de las plaquitas. Sin embargo, el recuento y medición pueden realizarse en conjuntos de muestra de partículas en imágenes de microscopio electrónico, por ejemplo en al menos 20, 50 o al menos 100 partículas medidas.

40 La presente invención puede hacer que las partículas, por procesamiento de un material de partida de carbono más grueso, tal como grafito o carbono en forma de partículas y/o fibroso, se degraden por exfoliación y/o intercalación a diferencia del crecimiento de las plaquitas de forma sintética. De esta manera, el material comprende partículas con espesores variados y dimensiones principales indicativas de que se obtiene o puede obtenerse mediante tal proceso. Deseablemente, incluye al menos algunas láminas de grafeno monocapa para las cuales la dimensión perpendicular principal es al menos 10 veces, más preferentemente al menos 100 veces el espesor.

45 Las láminas gráficas/de grafeno pueden ser planas, curvas o enrolladas.

50 Las partículas pueden llevar grupos funcionales sobre las superficies y/o bordes de las plaquitas. Estos pueden ser, por ejemplo, grupos funcionales que contienen oxígeno tales como grupos carboxi, carbonilo o hidroxilo o que contienen nitrógeno, tales como amina o amida o halógeno tal como F. Deseablemente, sin embargo, el material contiene al menos un 80 %, más preferentemente al menos 85 %, más preferentemente al menos 96 % de carbono.

55 Otro aspecto de la presente invención es un proceso de preparación de un material de carbono en forma de partículas de acuerdo con cualquiera de las definiciones generales o preferidas expuestas anteriormente, tratando un material de partida de carbono fibroso o en forma de partículas, especialmente un material de partida de grafito (que puede ser grafito natural) en un plasma de acuerdo con cualquier método de las reivindicaciones 1 a 12, separando de esta manera las capas de la estructura de grafito por intercalación de especies de plasma y/o por exfoliación en el entorno del plasma.

60 El gas en el que se forma el plasma puede seleccionarse para provocar la funcionalización correspondiente de las superficies de las plaquitas, por ejemplo como se ha descrito anteriormente. Los componentes relevantes del gas formador de plasma para este fin pueden ser, por ejemplo, oxígeno, agua, peróxido de hidrógeno, alcoholes, nitrógeno, amoníaco, compuestos orgánicos que llevan amino, tales como etilendiaminas, halógenos o halohidrocarburos tales como CF<sub>4</sub>. Un gas noble tal como Ar puede usarse para prevenir o limitar el grado de funcionalización, por ejemplo por dilución de un gas activo y/o usándolo en una fase diferente, de manera que durante la fase de exfoliación transcurra sin funcionalización.

Una virtud particular de los presentes procesos basados en plasma, que usan cuerpos de contacto móviles como se describe más adelante, es que no solo posibilitan una producción notablemente fácil de láminas gráficas altamente exfoliadas, con pocas capas y un comportamiento similar al del grafeno, sino que también conducen a una funcionalización uniforme y controlable en comparación con la técnica anterior, en la que alguna exfoliación se dirige mecánicamente por fresado o amolado después del tratamiento químico con ácido que funcionaliza solo las superficies expuestas cada vez.

Si se desea, el material procesado puede someterse a clasificación por tamaño o forma para seleccionar partículas de la forma particularmente deseada, por ejemplo la más fina. Esta clasificación puede ser, por ejemplo, un método de sedimentación.

Las presentes propuestas incluyen un método de preparación de un material compuesto o nanocompuesto que comprende un material de carbono en forma de partículas dispersado como una fase discontinua o sustancialmente discontinua en un material de matriz continuo, deseablemente un material de matriz sólido. Tales métodos implican dispersar el material de carbono en forma de partículas en la matriz o líquido precursor del fluido de las mismas, habiendo preparado previamente el material de carbono en forma de partículas por un método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

La matriz preferentemente es polimérica, termoestable o termoplástica. Puede ser, por ejemplo, una resina epoxi, una poliolefina (por ejemplo, polietileno o polipropileno), poliuretano, poliéster, poliamida, poli(met)acrílico u otro polímero. Puede ser un polímero basado en petróleo o un polímero natural/biopolímero.

Las partículas de carbono funcionalizadas con plasma a escala nanométrica con altas relaciones de aspecto tienen un área superficial específica elevada, que proporciona propiedades de refuerzo superiores cuando se compara con cargas tradicionales. Además de los efectos de los propios nanorrefuerzos, una región interfásica de movilidad reducida que rodea cada nanocarga funcionalizada con plasma da como resultado una red interfásica de percolación en el material compuesto, que puede desempeñar un importante papel a la hora de mejorar las propiedades.

Las partículas de carbono a escala nanométrica funcionalizadas con plasma pueden mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de los polímeros. Cuando se incorporan en las matrices de polímero, pueden proporcionar propiedades activas o inteligentes a los sistemas de envasado, mejorando potencialmente la seguridad/estabilidad de los alimentos o la información sobre el estado de seguridad/estabilidad de un producto.

Estos nanocompuestos poliméricos normalmente tienen interacciones polímero-carga mucho mejores que los materiales compuestos tradicionales. Una dispersión uniforme de partículas de carbono funcionalizadas con plasma a escala nanométrica en una matriz de polímero da como resultado un área interfacial de matriz/carga muy grande. Esto restringe la movilidad mecánica de la matriz, mejorando su perfil mecánico y térmico, elevando su Tg y las propiedades de barrera.

Los materiales compuestos de nanoplaquitas inducidos por plasma eléctricamente conductores son particularmente útiles para protección de equipos electrónicos sensibles contra interferencias electromagnéticas (EMI) o interferencias de radiofrecuencia (RFI) y para disipación de carga electrostática.

La cantidad de partículas de carbono funcionalizadas con plasma mezcladas con el polímero de matriz de forma natural depende de la practicidad, compatibilidad y del efecto pretendido. Sin embargo, la estructura muy fina de las nanoplaquitas generalmente proporciona un gran efecto para una pequeña cantidad añadida. La cantidad normalmente es menor del 20 % en peso del material compuesto, preferentemente menor del 10 %, menor del 5 % o incluso menor del 1 %.

Recientemente, ha habido un creciente interés por el desarrollo de nanocompuestos de polímero/grafeno debido a sus propiedades drásticamente mejoradas, en comparación con los polímeros cargados convencionales con una baja fracción de adición de carga. Pueden obtenerse propiedades únicas mediante la adición de cantidades muy pequeñas de escamas de grafeno o nanoplaquitas. Por lo tanto, las propiedades pueden potenciarse en la dirección deseada, sin sacrificar las características habituales del polímero en otras direcciones, tales como procesabilidad, propiedades mecánicas y densidad convencional.

La invención puede usarse para producir material nanocompuesto de potenciación de carga que comprende las plaquitas mencionadas anteriormente con una alta relación de longitud a anchura. Tal nanocompuesto puede ser eléctricamente conductor con una fracción de peso muy pequeña de las plaquitas. Los compuestos conductores son particularmente útiles para protección de equipos electrónicos sensibles frente a las interferencias electromagnéticas (EMI) o interferencias de radiofrecuencia (RFI) y para la disipación de la carga electrostática. Otro uso es en dispositivos fotovoltaicos, por ejemplo del tipo sensibilizados a colorante.

Normalmente, la dispersión de tales materiales es problemática debido a la aglomeración, aunque los altos niveles de dispersión inicial (sin aglomeración) de los presentes materiales en combinación con la posibilidad de una funcionalización química eficaz y uniforme, que pueden seleccionarse para mejorar la compatibilidad con la matriz,

posibilitan una buena dispersión en una matriz sin excesiva dificultad.

Los ejemplos de funcionalización son los siguientes.

5 Tratamiento con tetrafluoruro de carbono ( $CF_4$ ) seguido de amoniaco ( $NH_3$ ). Los enlaces C-F pueden sustituirse por amino (que contiene un grupo amina y ácido carboxílico), alquilo (enlaces C-H) e hidroxilo. En los experimentos XPS (ESCA) muestra que usar  $CF_4$  da un alto nivel de fluoración después de un corto tiempo (30 minutos daban un 14,1 %).

10 La fluoración antes del tratamiento con  $NH_3$  aumenta la funcionalización del  $NH_3$  proporcionando acceso a sitios para sustitución de los grupos amina. Se espera también que el flúor reaccione con un endurecedor epoxi a altas temperaturas con un catalizador.

15 El tratamiento con oxígeno a mayor presión (0,6 torr/80 Pa) y un mayor tiempo favorece la formación de grupos carboxílicos en los CNT y plaquitas de grafito.

Flúor + oxígeno: el flúor puede desplazarse fácilmente mediante grupos ácido carboxílico.

20 Se sabe que el argón y el nitrógeno muestran un 10 % de nitrógeno y 8 % de oxígeno, un pico de amina (3,9 %). El oxígeno y la amidación ( $COOH$ ) +  $NH_2$ -R- $NH_2$  (por ejemplo etilendiamina) crean una unión amida C-NH-R- $NH_2$ .

Tratamiento con oxígeno seguido de amoniaco.

25 En el tratamiento con oxígeno, se forman enlaces C=O (más comunes que  $COOH$ ), y reaccionan con  $NH_3$  (amoniaco). También da C- $NH_2$  +  $H_2O$  (da una unión amida). Oxígeno + etanolamina ( $COOH$  + OH-R- $NH_2$  = C-O-C-R- $NH_2$ ) Oxígeno + etilendiamina ( $COOH$  + OH-R- $NH_2$  = CO-C-R- $NH_2$ ). El peróxido de hidrógeno contendrá el oxígeno e hidrógeno necesarios para crear los grupos  $COOH$  y OH.

30 Los tratamientos con plasma permiten un fácil control del porcentaje de funcionalización de los sitios disponibles en el carbono, ajustando las concentraciones de gas y los tiempos de tratamiento. Esto es muy importante para conseguir la dispersabilidad práctica de un material dado en un polímero dado. El efecto de mezclar unas partículas dadas por el cambio de viscosidad en la matriz del polímero depende en gran medida tanto de su área superficial específica como del % de funcionalización de su superficie. Los métodos convencionales son incapaces de controlar estas cuestiones de forma fiable, mientras que los presentes métodos sí pueden.

35

#### USOS FINALES: MATERIALES COMPUESTOS Y DISPOSITIVOS/ARTÍCULOS

40 En los dispositivos fotovoltaicos, el ITO (óxido de indio y estaño) es el material usado convencionalmente en la industria mezclado en la matriz de polímero de las capas del dispositivo para hacerlas eléctricamente conductoras. El grafito o plaquitas grafiticas de pocas capas ofrecen de forma natural una conductividad excelente en el plano, siempre y cuando puedan dispersarse en la matriz de polímero. Se ha encontrado que los materiales de plaquitas grafiticas de pocas capas producidos por nuestra invención, de hecho, ofrecen también una transparencia satisfactoria, de manera que pueden usarse en esta área técnica tan importante, por ejemplo como un sustituto para ITO.

45

50 Independientemente, hay un valor general en ser capaz de incorporar partículas a escala nanométrica (partículas que tienen al menos una dimensión menor de 100 nm) de cualquier tipo, por ejemplo, CNT tales como MWCNT por SWCNT, nanovarillas (no huecas), nanoláminas o nanoplaquitas tales como plaquitas grafiticas, eficazmente en un material de matriz tal como un polímero de matriz. Estas son deseablemente de carbono o están basadas en carbono. Para conseguir la dispersión eficaz es necesario que las partículas a escala nanométrica se desaglomeren suficientemente o se descohesiones de manera que puedan dispersarse inicialmente en la matriz, y también que la naturaleza o compatibilidad química de las superficies de la nanopartícula respecto al material de matriz sea tal que permanezcan dispersadas de forma estable, por ejemplo como una fase sustancialmente discontinua y/o dispersada de forma sustancialmente uniforme, y deseablemente sin aglomeración significativa o reaglomeración de las partículas en el material compuesto. De nuevo, esto puede requerir la funcionalización controlable de las superficies de las partículas.

55

60 Las partículas tratadas tienen un amplio intervalo de usos. En una realización preferida, las partículas, tratadas o producidas por los presentes métodos, se incorporan en una matriz polimérica. Esta matriz polimérica puede ser, o puede formar las bases de, un componente funcional especializado tal como un componente plástico conductor o un componente o material orgánico electrofuncional, tal como un elemento o capa fotovoltaico o un componente estructural en el que las nanopartículas dispersadas, tales como plaquitas grafiticas y/o CNT, proporcionan resistencia adicional.

65 Otras aplicaciones para las partículas que se han procesado de acuerdo con el presente método son en tintas, pinturas, recubrimientos o materiales laminares. Puede prepararse una mezcla maestra de un líquido

correspondiente que contiene las partículas, por ejemplo, en la vasija de tratamiento que contiene las partículas activadas.

5 Un líquido introducido en la vasija para la dispersión de las partículas puede ser una composición de polímero curable o un componente o precursor de la misma.

Puesto que las partículas tienden a llevar la misma carga eléctrica, tienden de forma natural a autodispersarse en una matriz, vehículo o portador fluido o líquido.

10 Una alternativa al uso del líquido es almacenar las partículas a baja temperatura, por ejemplo en nitrógeno líquido, para minimizar la reacción química con las partículas activadas.

Esto puede hacerse en la misma vasija.

## 15 CARACTERÍSTICAS DEL TRATAMIENTO CON PLASMA

Se conocen diversas propuestas para las partículas de tratamiento con plasma:

20 Bruser *et al.* (Diamond and Related Materials 13 (2004), páginas 1177 a 1181) describen nanofibras de carbono de tratamiento con plasma en plasma RF para potenciar la capacidad de humectación y así mejorar la unión de las fibras a la matriz en materiales compuestos de polímero. La superficie de las fibras se modificó usando gases de plasma que contenían nitrógeno y oxígeno.

25 El documento JP-A-60/00365 describe un polvo de tratamiento con plasma en un plasma a presión atmosférica generado en un hueco laminar entre cilindros metálicos anidados, discurriendo el polvo a lo largo del hueco según este gira a una cierta inclinación.

Kim *et al.* (Carbon 44 (2006), páginas 1898 a 1905) describen el tratamiento de CNT con una solución ácida para retirar las impurezas y posteriormente modificarlas por tratamiento con amina u oxidación con plasma para mejorar el enlace interfacial y dispersión de los nanotubos en una matriz de epoxi.

30 En el documento WO2010/142953 se proponían modos particulares de tratamiento con plasma (incandescentes) a baja presión como un medio para proporcionar la actividad química de los CNT u otras partículas pequeñas y dispersarlas. Ciertos métodos y aparatos generales a partir del documento WO2010/142953 son aplicables en el presente documento, por ejemplo de la siguiente manera.

35 Los artículos se ponen en una vasija, la vasija se cierra y las partículas se someten a tratamiento con plasma generando plasma dentro de la vasija. El tratamiento con plasma implica situar electrodos en posiciones opuestas en relación al espacio interior de la vasija, con cualquier generación de plasma entre los electrodos en una región dentro de la vasija.

40 En una realización preferida, un electrodo se extiende dentro de un espacio interior de la vasija para estar rodeado por el espacio, por ejemplo, como un electrodo central o axial, y otro electrodo es un electrodo externo o circundante. La pared externa de la vasija es deseablemente cilíndrica o circular en su sección transversal. Puede ser o comprender el contra-electrodo. La vasija deseablemente tiene forma de tambor.

45 En una realización preferida, un electrodo interior, por ejemplo axial, es o comprende o está situado en una porción rebajada o una formación de zócalo de la pared de la vasija. Por ejemplo, una porción rebajada de la pared de la vasija puede extenderse axialmente como una formación hueca a través del medio del espacio de la vasija. Puede ser (o comprender) una porción de la pared de la vasija dieléctrica o una porción de la pared de la vasija conductora. Para generar plasma, un electrodo central conectado a un impulsor eléctrico puede conectarse a o insertarse en este electrodo rebajado central o cubierta del electrodo de la vasija. Un contra-electrodo está situado alrededor, en el exterior o rodeando la pared de la vasija. La aplicación de un campo eléctrico entre los electrodos genera un plasma en la vasija.

55 Se prefiere que el tratamiento con plasma sea mediante un plasma de baja presión de tipo "descarga incandescente" normalmente usando CC o RF de baja frecuencia (menor de 100 kHz). [Pueden usarse como alternativa microondas que en el caso de una estructura de electrodo especificada puede que no sean necesarias]. La presión en la vasija para el tratamiento es deseablemente menor de 1000 Pa, más preferentemente menor de 500 Pa, menor de 300 Pa y lo más preferentemente menor de 200 Pa o menor de 100 Pa. Para el tratamiento de los CNT y partículas gráficas especialmente, normalmente son adecuadas presiones en el intervalo de 0,05-5 mbar (5 - 500 Pa), más preferentemente 0,1-2 mbar (10 - 200 Pa).

65 Para generar un plasma de baja presión o incandescente, es necesario evacuar el interior de la vasija. Puede proporcionarse un puerto de evacuación para este fin, y en el presente método está conectado a un medio de evacuación mediante un filtro adecuado para retener las partículas. El filtro debe seleccionarse respecto al tamaño de poro para detener las partículas en cuestión y, en consecuencia, su material para soportar las condiciones de procesamiento y evitar la contaminación química o física indeseable del producto, dependiendo del uso pretendido

del mismo. Para la retención de partículas, los filtros HEPA, filtros cerámicos, de vidrio o sinterizados pueden ser adecuados dependiendo del tamaño de las partículas. El puerto de evacuación puede estar en una pared principal de la vasija o en una tapa o cubierta.

5 Durante el tratamiento con plasma, la vasija deseablemente se agita o gira para provocar el movimiento relativo de las partículas en su interior. Esto puede incluir el movimiento de las partículas que caen a través del espacio de la vasija, a través de la zona del plasma. La vasija de tratamiento (que define la cámara de tratamiento) puede hacerse girar alrededor de un eje, por ejemplo, un eje del electrodo que se proyecta internamente como se ha mencionado anteriormente.

10 En un sistema de tratamiento con plasma de baja presión, la aplicación de vacío se combina deseablemente con una alimentación de gas para formación de plasma, de manera que la atmósfera de tratamiento pueda controlarse y, si fuera necesario, el gas de tratamiento contaminado o agotado pueda retirarse durante el proceso. De nuevo, este gas alimentado puede hacerse pasar a través de un filtro de retención de partículas construido en la pared de la vasija. Un lugar adecuado para un filtro de alimentación con gas es en un electrodo rebajado o porción de cubierta del electrodo, como se ha mencionado anteriormente.

20 La porción de electrodo que se proyecta internamente mencionada anteriormente, o porción de cubierta del electrodo en la que se inserta un electrodo externo, puede insertarse de forma separable por sí mismo dentro del cuerpo de la vasija. Esto puede ser mediante una junta roscada, una junta esmerilada, un ajuste a presión o cualquier otra unión sellada adecuada. La junta debería ser capaz de evitar el escape de partículas. Esta porción de electrodo o porción de cubierta del electrodo generalmente puede ser tubular. Puede estar en voladizo o hacer de puente entre paredes opuestas. Cuando está en voladizo, un filtro de entrada de gas puede estar situado en un extremo distal de la misma.

25 La vasija puede estar provista de una tapa o cierre sellable retirable o que se pueda abrir, por ejemplo para cubrir una abertura principal a través de la cual las partículas pueden cargarse y/o descargarse desde el interior de la vasija. La pared de la vasija, por ejemplo la tapa, puede incorporar un puerto para la aplicación de vacío, por ejemplo que incluye un filtro como se ha mencionado anteriormente. La pared de la vasija, por ejemplo la tapa, puede incorporar un puerto para la inyección de reactivo o gas para el tratamiento químico.

35 Un electrodo o suministro eléctrico del aparato de tratamiento con plasma puede insertarse en o conectarse a un electrodo de rebaje o formación de cubierta de electrodo de la vasija. Si la formación de rebaje es conductora por sí misma, entonces constituye un electrodo cuando el sistema de electrodo está conectado a esta. Si la formación de rebaje de la vasija comprende o constituye una cubierta del electrodo de material dieléctrico, por ejemplo vidrio, entonces es necesario ajustar estrechamente el electrodo del sistema insertado dentro de este para evitar la generación de plasma indeseado en los huecos entre estos componentes. Un electrodo del sistema en forma de varilla o tubo es entonces deseable, ajustándolo en una cubierta tubular alargada.

40 Un electrodo externo o contra-electrodo puede ser un tambor o carcasa conductora externa. Puede estar o puede incorporarse en una pared externa de la propia vasija de tratamiento, por ejemplo la pared de un tambor. O puede ser un tambor de tratamiento rotatorio separado para un aparato de plasma dentro del cual la vasija de tratamiento que contiene las partículas puede estar soportada para girar con el tambor.

45 La pared de la vasija o tambor de tratamiento puede tener formaciones elevadoras tales como paletas, aspas, tabiques deflectores, rebajes, cucharones o similares que están conformados y dimensionados de manera que, según giran a una velocidad operativa predeterminada, con una masa de partículas para el tratamiento del contenido en la cámara de tratamiento, las partículas se elevan mediante las formaciones en la pared del tambor desde una región inferior de la cámara y se liberan para que caigan, por ejemplo selectivamente, a lo largo de una trayectoria que pasa a través de la zona de plasma adyacente al electrodo axial. Estas formaciones pueden ser integrales con o fijas a la pared de la vasija. Pueden ser de material conductor o no conductor (dieléctrico). Sin embargo, cuando se usan cuerpos de contacto como en los métodos de la presente invención, pueden ser necesarias debido a que los cuerpos de contacto pueden tener sus propios "halos" de plasma, y pueden ser indeseables con cuerpos pesados o densos que caen. La agitación moderada de una masa de los cuerpos de contacto con las partículas para el tratamiento, por ejemplo, en el fondo de una vasija o tambor rotatorio, oscilatorio, recíproco o de vibración, da buenos resultados.

60 Mediante experimentación se ha encontrado, sin embargo, que con el ajuste alternativo en el que el plasma en el tambor rotatorio está localizado a lo largo de una región generalmente axial, y la pared del tambor está formada y el tambor se hace girar de tal manera que las partículas caen preferentemente a través de esa región, junto con el uso de un plasma de descarga a baja presión, puede conseguirse un tratamiento de partículas útil especialmente para activación o funcionalización, o para una desagregación moderada, incluso sin cuerpos de contacto donde por ejemplo la exfoliación no es un requisito. Esto se refleja en el rendimiento mejorado de la población de partículas resultantes.

65

El tamaño de la carga de partículas en el tambor no es crítico. Normalmente, ocupa menos del 25 % y preferentemente menos del 15 % del volumen disponible en la cámara de tratamiento (evaluada con las partículas en un lecho suelto, por ejemplo inmediatamente después de la carga después de cesar la rotación).

5 Una propuesta adicional se refiere a una manera de alimentar gas a una cámara de tratamiento para la formación de un plasma de descarga de baja presión adyacente al electrodo alargado. Si se desea proporcionar condiciones en las que la cámara de tratamiento se someta a una evacuación de gas corriente y preferentemente continua, por ejemplo a una bomba de vacío mediante un filtro adecuado, para retener las partículas en la cámara y proteger la bomba. Esto puede tener la importante función de depurar progresivamente los productos de degradación química y volatilización desde la cámara de tratamiento, que de otra manera tienden a acumularse sobre el producto o sobre los componentes del aparato. Es necesaria una alimentación de gas limpia para compensar el gas evacuado en esta operación de lavado. Para muchos fines, incluyendo la activación de la superficie de las partículas, la naturaleza específica del gas no es crítica siempre y cuando se obtenga un plasma. Los gases que contienen oxígeno y especialmente aire son adecuados y económicos.

15 Puede inyectarse gas nuevo a la cámara a través de una estructura o distribuidor de inyección de gas, por ejemplo en o adyacente a un electrodo en el interior, por ejemplo a largo de un eje de la cámara.

20 Se dispone deseablemente de manera que el electrodo axial sea retirable, por ejemplo separable de una abertura en una pared terminal del tambor de tratamiento, para facilitar su limpieza y procesamiento.

El tamaño del tambor de tratamiento no está particularmente limitado. Se prevé que pueda ser cualquier valor de 1 litro en adelante.

25 Aunque se prefiere un electrodo central y diversas de las propuestas anteriores se refieren a una disposición de este tipo, también es posible realizar el tratamiento con plasma en un tambor rotatorio de la clase descrita pero creando la región de plasma axial o central por otros medios, por ejemplo por un magnetrón y guíasondas.

30 El tiempo de tratamiento no está particularmente limitado, y puede determinarse y optimizarse fácilmente mediante ensayo de acuerdo con los materiales implicados, las condiciones del plasma y el uso final pretendido. Para la activación o breve funcionalización, a menudo es eficaz un tiempo de tratamiento (es decir, la operación del tambor con el plasma activo y las partículas moviéndose en este) de 30 a 500 segundos. Sin embargo, para la desagregación y especialmente exfoliación de partículas grafiticas y/o por funcionalización, es necesario más tiempo y generalmente cuanto más mejor: normalmente al menos 10, al menos o al menos 30 minutos y puede ser de una hora o mayor.

#### CUERPOS DE CONTACTO

40 Como se ha mencionado, los métodos de la presente invención implican las siguientes características del proceso que se han encontrado notablemente eficaces para desagregar partículas, por ejemplo partículas que contienen CNT y en la exfoliación de grafeno o láminas grafiticas de pocas capas a partir de partículas grafiticas, por ejemplo partículas que se producen por los métodos "a granel" conocidos, tales como deposición en fase vapor sobre un catalizador y descarga de arco o (para el grafeno) partículas de grafito natural o fibras de grafito.

45 En este aspecto, las partículas definidas anteriormente que se van a tratar ("los materiales en forma de partículas") se someten a tratamiento con plasma con agitación, por ejemplo como se ha descrito anteriormente, en una cámara de tratamiento que tiene una zona de plasma donde el plasma se forma durante el uso. La cámara de tratamiento contiene o comprende múltiples cuerpos de contacto sólidos. Estos son eléctricamente conductores o tienen superficies eléctricamente conductoras y entran en contacto con las partículas cuando se agitan.

50 Los cuerpos de contacto pueden ser móviles o movibles, preferentemente libremente móviles, en la cámara y se agitan junto con las partículas. Esto puede ser agitación por rotación y/o volteo en un tambor de tratamiento como se ha propuesto anteriormente. O puede ser no totalmente rotatorio, por ejemplo por agitación recíproca. Los cuerpos de contacto pueden captar la carga eléctrica en sus superficies por contacto con un electrodo comprendido en la cámara de tratamiento, por ejemplo en una pared externa de la vasija o el tambor, o asumir la tensión del mismo respecto a otro electrodo, y/o pasando a través de la zona de plasma.

60 Los cuerpos de contacto pueden ser de cualquier forma adecuada. Se prefieren bolas porque la simetría de la superficie da una distribución uniforme de los fenómenos relacionados con el campo eléctrico. Pueden usarse también otras formas con simetría circular, cuboide o poliedros. El tamaño no es crítico, aunque preferentemente son mucho más grandes que las partículas que se están tratando. Normalmente, son de al menos 1 mm, al menos 2 mm o al menos 5 mm en la dimensión máxima (por ejemplo diámetro). Normalmente la dimensión máxima (por ejemplo diámetro) no es mayor de 100 mm, o no mayor de 60 mm, o no mayor de 40 o 30 mm. Con cuerpos más pequeños la intensidad de campo puede ser mayor.

65

El material de los cuerpos no es crítico. Para la conductividad eléctrica de la superficie servirá un recubrimiento conductor tal como un recubrimiento metálico sobre un cuerpo aislante. Sin embargo, este acumula menos carga de manera que el campo adyacente es menor durante el uso. Los cuerpos fabricados enteramente de material conductor generalmente dan un mayor campo. Pueden ser de metal o de un compuesto conductor, tal como carburo metálico o metaloide. Las bolas de acero simples son muy eficaces, aunque son susceptibles de corrosión en el aire después de haberse expuesto al plasma. El uso de materiales conductores más químicamente inertes, tales como carburos no ferrosos, puede reducir esta cuestión. Los cerámicos conductores son otra posibilidad.

El material de los cuerpos de contacto debería seleccionarse para que no se destruyera o disgregara sustancialmente por el entorno de tratamiento. Igualmente, se evitan preferentemente materiales que contengan niveles sustanciales de componentes susceptibles de vaporizarse de las superficies de los cuerpos en las condiciones de tratamiento y depositarse sobre o contaminar de otra manera las partículas liberadas del producto, a menos que esto se pretenda hacer por alguna razón especial.

La agitación de las partículas con los cuerpos de contacto, a primera vista, parece análoga al molino de bolas o perlas, que se ha considerado previamente como un medio para romper las partículas agregadas. Sin embargo, el molino de bolas y perlas, de hecho, se ha encontrado que es esencialmente ineficaz para esto con partículas de la clase descrita. De hecho, cuando se repiten los experimentos (descritos posteriormente) con las bolas de contacto pero sin el plasma conectado, se encontró un aspecto insignificante. A la inversa, el mero volteo a través del plasma, aunque eficaz, es bastante menos eficaz para la desagregación y exfoliación de la combinación con cuerpos de contacto. El presente método que usa plasma y cuerpos conductores móviles agitados en combinación consigue resultados notablemente buenos.

No obstante, la co-agitación de los cuerpos de contacto proporciona mezclado, promoviendo el contacto de sustancialmente todas las partículas en la carga con las superficies cargadas activas de los cuerpos durante el periodo de tratamiento.

El número de cuerpos depende, como era de esperar, del tamaño, material y tiempo de tratamiento, de la cantidad material que se va a tratar, etc. Deseablemente forman un lecho - al menos cuando son estáticos y preferentemente también cuando se agitan - suficientemente profundo para incorporar la carga de partículas que se van a tratar, al menos al comienzo del tratamiento (las partículas de grafito y partículas de CNT aglomeradas, por ejemplo, se expanden en gran medida durante el tratamiento a medida que se desagregan o exfolian y pueden elevarse por encima de los cuerpos de contacto después de que se hayan perdido previamente entre ellas).

El primer aspecto anterior requiere cuerpos conductores. Sin embargo, una combinación de fresado con bolas o perlas con tratamiento con plasma en la misma cámara es también novedosa y más eficaz que cualquier medida tomada en solitario.

Se ha encontrado que el uso del tratamiento con plasma es eficaz para retirar algunos contaminantes y en particular carbono amorfo y contaminantes post-producción residuales tales como catalizadores, más moderadamente que por los métodos de lavado con ácido conocidos, es decir, con menos daño a la estructura regular de la partícula.

Después del tratamiento, se ha encontrado que el producto en forma de partículas desagregado presenta diversas propiedades ventajosas. Una importante propiedad es el área superficial específica, que puede determinarse por los métodos convencionales BET o RMN. Los tratamientos convencionales aplicados a partículas de CNT agregadas combaten por conseguir áreas superficiales específicas BET mejores de 50 m<sup>2</sup>/g en el material producto, debido a la gran tendencia a mantener la agregación. Se ha encontrado que los gránulos de CNT tratados por los presentes métodos pueden dar materiales con áreas superficiales específicas de BET de al menos 300, al menos 500, al menos 800 o al menos 1600 m<sup>2</sup>/g. Se cree que estos materiales son nuevos por sí mismos en el contexto de los métodos de producción a granel.

Los métodos que comprenden sintetizar CNT o particular grafiticas y después aplicar los presentes métodos para desagregar o exfoliar el producto de partículas son un aspecto adicional de la invención. Los métodos en los que el tratamiento de desagregación o exfoliación va seguido de dispersión de material en un vehículo líquido o material de matriz (o precursor de material de matriz) son un aspecto adicional de la invención. Esta dispersión puede implicar el uso de uno o más dispersantes tales como tensioactivos, o materiales poliméricos cuyas moléculas se asocian ellas mismas con las partículas componentes dispersadas individuales, por ejemplo CNT separados o láminas de grafito para inhibir su reagregación en el líquido.

#### Breve descripción de los dibujos

Las presentes propuestas se explican ahora adicionalmente con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- La Fig. 1 es una vista en perspectiva de una vasija de tratamiento;
- la Fig. 2 es una vista esquemática de una formación de electrodo central en una versión;
- la Fig. 3 es una vista esquemática de una formación de electrodo central en otra versión;

la Fig. 4 es una vista final esquemática de la vasija de tratamiento que funciona en el aparato de generación de plasma;  
 la Fig. 5 es una vista lateral de lo mismo;  
 la Fig. 6 es una vista en perspectiva de otra realización del tambor de tratamiento, y  
 5 la Fig. 7 es una sección transversal axial de la misma;  
 las Figs. 8 a 16 muestran detalles de materiales de carbono reales antes y después de tratamiento de acuerdo con las nuevas propuestas;  
 las Figs. 8 y 9 son imágenes SEM de un material MWCNT antes del tratamiento;  
 las Figs. 10 y 11 son imágenes SEM del mismo material MWCNT después del tratamiento;  
 10 las Figs. 12(a) y 12(b) son datos del tamaño de partícula para el material MWCNT antes y después del tratamiento;  
 las Figs. 13 y 14 son imágenes SEM de un material grafitico o de grafeno desordenado fabricado por descarga de arco, antes y después del tratamiento;  
 las Figs. 15 y 16 son imágenes SEM de un material de grafito natural antes y después del tratamiento;  
 15 las Figs. 17 y 18 son imágenes SEM de un material grafitico o de grafeno desordenado fabricado por descarga de arco antes y después del tratamiento;  
 las Figs. 19 y 20 son imágenes SEM de un material de grafito natural antes y después del tratamiento;  
 las Figs. 21 y 22 son vistas de la cara y vistas del borde del producto obtenido en el Ejemplo 6;  
 la Fig. 23 muestra un material de nanoplaquitas seleccionado obtenido en el Ejemplo 7;  
 20 la Fig. 24 muestra otra versión del tambor de tratamiento (realización del 3<sup>er</sup> aparato);  
 las Figs. 25 y 26 son los resultados ESCA (XPS) que muestran el análisis elemental en superficie de los CNT funcionalizados por los presentes métodos de tratamiento.

#### Descripción detallada

25 Con referencia a la Fig. 1 una vasija o tambor 4 de vidrio generalmente cilíndrica tiene una pared 43 del extremo trasero de vidrio integral y una abertura delantera 41. Es adecuado un vidrio de cuarzo o borosilicato. Las formaciones de nervadura 44 que se extienden axialmente están distribuidas circunferencialmente y se proyectan hacia el interior desde las superficies interiores de la pared del tambor 42. Pueden estar formadas integralmente con  
 30 el vidrio de la pared o pueden estar unidas sobre los componentes de plástico.

La pared trasera 43 tiene una porción de rebaje central o castillo 431 que forma un soporte de localización aislante para una formación de electrodo que se extiende axialmente hacia el interior del tambor. Esta formación puede ser una inserción del electrodo de metal fijo, como se ejemplifica en la Fig. 2. La realización de la Fig. 2 es un electrodo  
 35 tubular con un puerto de alimentación de gas a través de un disco de filtro fino 32 que cierra su extremo delantero (libre), por ejemplo lo sujeta mediante un tapón de anillo roscado 33. Su extremo trasero abierto está unido de forma sellada o, más preferentemente, conectado de forma sellada pero retirable (por ejemplo mediante un tapón roscado o ahusado como se muestra), en una abertura central del casquillo de vidrio 431.

40 Como alternativa, las formaciones de electrodo interiores pueden ser o comprender una cubierta de electrodo dieléctrica, por ejemplo una extensión hacia delante tubular integral 3' de la propia pared de vidrio, como se muestra en la Fig. 3, que tiene un filtro de partículas finas 32', por ejemplo de vidrio sinterizado o cerámicos en su extremo delantero. Una alternativa tiene un elemento de cobertura de electrodo dieléctrico tubular discreto fijado o unido  
 45 como en el electrodo de la Fig. 2.

Una ventaja de los electrodos retirables/cubiertas de electrodo es la facilidad de limpieza, sustitución o reemplazo con otros diferentes, por ejemplo de diferente tamaño, material, tipo de filtro, etc.

50 Se proporciona una tapa de sellado de plástico 5 para el extremo delantero abierto de la vasija de tratamiento de vidrio. Esta tapa tiene un faldón de sellado periférico 53 para tapar herméticamente la abertura del tambor 41, un puerto de filtro 52 que incorpora un elemento de filtro HEPA, para equalización de la presión con un sistema de vacío y un puerto de inyección de fluido 51 que tiene una cubierta de sellado para la introducción del líquido.

55 Durante el uso, se pone una carga de partículas en la vasija 4. La tapa 5 se sella. El filtro HEPA 52 es suficientemente fino para que las partículas no puedan escapar y, en cualquier caso, puede estar cubierto con un sello como precaución frente a daños. La vasija cargada con partículas se envía a tratamiento con plasma usando un aparato de generación de plasma que tiene una cámara de tratamiento con generación de vacío, alimentación de gas de formación de plasma, un medio para hacer girar la vasija y un impulsor del electrodo del sistema para generar un campo eléctrico adecuado para generación de plasma, por ejemplo, energía de RF.

60 En un caso como el de la Fig. 2 donde el electrodo 3 está integrado, es necesario conectarlo mediante un conector adecuado, por ejemplo, un elemento roscado 6 con un conducto de alimentación de gas 70, al impulsor eléctrico. Por supuesto, este conector podría extenderse alternativamente adicionalmente dentro de o todo a lo largo dentro del electrodo tubular 3. Sin embargo el conector en cualquier caso está conectado de forma retirable o liberable.

En un caso como el de la Fig. 3 donde el tambor comprende una cubierta del electrodo dieléctrico 3', un electrodo alargado 7 del aparato de generación de plasma se inserta, ajustando de forma apretada para evitar un espacio intermedio (la ligera holgura en el dibujo es solo para indicar las diferentes piezas).

- 5 Puede proporcionarse un canal de alimentación de gas central 70 dentro del conector 6 o el electrodo 7, para alimentar gas al interior de la vasija a través del filtro 32, 32' en el extremo delantero del electrodo.

Las Figs. 4 y 5 muestran esquemáticamente un aparato de tratamiento de plasma: un recipiente de soporte 8 está montado de forma rotatoria en una carcasa sellable fija 9. Cualquiera de estos o parte de los mismos puede comprender el contra-electrodo. El contra-electrodo debería estar conformado y situado en relación con el electrodo axial para posibilitar que se forme un plasma incandescente estable sustancialmente todo a lo largo del electrodo axial dentro de la cámara de tratamiento. La vasija de tratamiento de partículas 4 se carga en el recipiente de soporte 8 a través de una ventanilla delantera 81, y se mantiene axialmente en su posición mediante almohadillas de localización 82, y mediante conexión del electrodo axial en su extremo trasero. La carcasa 9 se evacua mediante un puerto de evacuación en V, y se aplica vacío a través del sistema a través del puerto de vacío del recipiente 83 y el puerto de filtro delantero 52 de la vasija de tratamiento. El gas se alimenta axialmente a través del filtro 32, 32' durante la formación del electrodo. La aplicación de RF u otra energía adecuada de acuerdo con los principios conocidos crea un plasma en la vasija 4, especialmente en la región adyacente a la formación del electrodo axial 3. A medida que gira el tambor (Fig. 4) las palas internas 44 llevan las nanopartículas hacia arriba y las hacen bajar selectivamente a través de esta zona rica en plasma.

La atmósfera de tratamiento puede elegirse libremente con tal de que sostenga el plasma. Una atmósfera que contiene oxígeno es un ejemplo, y es eficaz para producir grupos funcionales que contienen oxígeno en las partículas, activando así a las mismas.

De esta manera, la vasija de tratamiento 4 puede enchufarse en un aparato de plasma y hacerse funcionar para activar por plasma las partículas sin ni siquiera necesitar abrirlo. Después del tratamiento, el puerto de introducción de líquido 51 puede usarse para la inyección de un líquido adecuado para dispersar y/o llevar las partículas. Este podría ser, por ejemplo, un vehículo de disolvente, agua o un material de polímero.

Para la inyección de gas de proceso la cámara de tratamiento puede estar provista de más de un punto de inyección de gas (por ejemplo, diferentes puntos en la carcasa o tambor y/o diferentes opciones para inyectar gas en o a lo largo del electrodo central). El punto apropiado puede seleccionarse entonces para producir un tratamiento eficaz de acuerdo con el material que se va a tratar.

La velocidad de rotación del tambor de tratamiento puede ajustarse de manera que las partículas pueden hacerse caer selectivamente a través de la región de plasma incandescente.

El tambor puede formarse de diversas maneras. Una posibilidad es una pared del tambor conductora que forma por sí misma un contra-electrodo para la formación de plasma. Las placas terminales delantera y trasera pueden ser dieléctricas. Otra posibilidad es un tambor totalmente dieléctrico, con una estructura de contra-electrodo diferente u otra estructura de activación con plasma. Esta estructura puede ser una carcasa externa.

El vidrio es un material dieléctrico adecuado y fácilmente disponible para formar cualquiera de los tabiques deflectores, las placas terminales del tambor y las paredes del tambor. Pueden usarse también materiales de plástico o cerámicos.

#### Segunda realización del aparato

50 Las Figs. 6 y 7 muestran otro tambor de tratamiento adecuado para el tratamiento de partículas que comprenden CNT o gránulos gráficos. Tiene una pared del tambor cilíndrico 2004 de metal, por ejemplo acero o aluminio para actuar como contra-electrodo. Debe montarse para rotación en una cámara de vacío, por ejemplo en rodillos de soporte.

55 Las paredes terminales son aislantes. Una pared terminal trasera es de vidrio o de plástico inerte, por ejemplo PTFE y comprende capas interna y externa 2432, 2431 entre las cuales se sujeta una capa de filtro (no mostrada). Este módulo de filtro de la pared terminal tiene grandes ventanas 2111 que ocupan más de la mitad de su área, de manera que la velocidad de flujo de gas a través del filtro es baja. Se encuentra que esto mejora la estabilidad del plasma, es decir, que inhibe la formación de arco. El centro de la pared terminal trasera tiene un soporte para el electrodo axial, no mostrado. El electrodo es un electrodo metálico tubular a lo largo del cual el gas de proceso se alimenta durante el uso. Puede alojarse en una vaina.

65 Se monta un conjunto de ocho palas de filtro no conductoras (de plástico) 244 alrededor del interior del tambor metálico. La pared terminal delantera tiene una pared de sellado aislante sencilla o tapa sostenida por un collarín hermético que opcionalmente - al igual que el módulo en el extremo trasero - puede atornillarse en el extremo del tambor metálico.

Tercera realización del aparato

La Fig. 24 muestra una tercera realización del tambor de tratamiento, ligeramente con mayor detalle. Este es un tambor más grande, con un volumen de aproximadamente 60 litros y sin tabiques deflectores o elevadores interiores, es decir, de manera que el lecho de cuerpos de contacto, por ejemplo bolas de acero, residirá en el fondo durante el tratamiento. El electrodo central tubular se usa para alimentar gas, a través de un tapón sinterizado de latón en el extremo delantero (no mostrado). La pared delantera se forma en un cono con una abertura limitada (que tiene un tapón de la ventana, no mostrado) para facilitar el vaciado de producto después del tratamiento. La pared trasera es un filtro, como en el caso anterior. Se muestran también los elementos de impulsión mecánica, comunicación de vacío y alimentación de gas para ayudar al lector experto. El flujo de gas a través del gran volumen del sistema es relativamente lento, y se ha encontrado que no hay tendencia para que el producto en forma de partículas finas escape a través del filtro, es decir, el producto no es "llevado" por el flujo de gas.

**Ejemplos**Aparato y condiciones

Durante el trabajo experimental se usó un tambor de tratamiento de acero sustancialmente como se muestra en las Figs. 6 y 7 y también como se muestra en la Fig. 24, sin ningún tabique de elevación interno. El volumen interno era de aproximadamente 12 litros, diámetro 400 mm, diámetro del electrodo central 3 mm, electrodo central de acero y con una ventanilla de observación en la pared delantera. Como los cuerpos de contacto se usaron cojinetes de bola de acero ordinarios: tamaño 10 mm, peso 12 gramos, número aproximadamente 500. Cada carga de material de partida (partículas de carbono agregadas o iniciales que se van a tratar) que pesaba aproximadamente 100 gramos se puso en el tambor con las bolas de acero y se cerró la tapa. Para el tratamiento, las condiciones en el tambor fueron, por ejemplo, las siguientes:

Atmósfera de gas alimentada	Oxígeno
Velocidad de flujo de gas	1000 cm <sup>3</sup> por minuto
Presión	6,67 kPa (50 torr)
Velocidad de rotación del tambor	60 rpm
Tensión aplicada (plasma)	100 voltios
Periodo de tratamiento	30 min

Se encontraron los mejores resultados a velocidades de rotación a las cuales una masa de las partículas que se trataba, mezclada con los cuerpos móviles (bolas de acero), reside en el fondo del tambor según este gira. A 60 rpm el lecho de bolas y partículas se agita moderadamente pero permanece en el fondo del tambor.

Los materiales de muestra de carbón usados en los Ejemplos 1 a 3 fueron los siguientes.

- (1) material de MWCNT fabricado por el proceso CVD de Bayer;
- (2) material principalmente gráfico producido mediante un proceso de descarga de arco de Rosseter (Chipre);
- (3) polvo de grafito natural.

Durante los tratamientos se observaron halos de luz similares a plasma alrededor de las bolas de acero, especialmente aquellos en la parte superior del lecho, más cercanos al electrodo central, cuando se volteaban en el tambor con las partículas de carbono.

Los tamaños de partículas se midieron en una dispersión de agua (usando el método de difracción con láser convencional) mediante una máquina MasterSizer 2000 (Malvern Instruments, RU). (El experto apreciará que esto da solo mediciones relativas, debido a la alta relación de aspecto del producto). Las imágenes SEM son de un Hitachi S-4800.

Ejemplo 1

En las imágenes SEM de las Figs. 8 y 9 se observa el material MWCNT según se suministró, es decir, según se fabricó, y su distribución de tamaño de partícula se da en la Fig. 12(a). Estos son grandes gránulos agregados de forma apretada que se aproximan a un tamaño de 1 mm (1000 μm). El material tratado se observa en las imágenes SEM de las Figs. 10 y 11 y su distribución del tamaño de partícula en la Fig. 12(b). Puede verse fácilmente que el tamaño de partícula se ha reducido drásticamente a un intervalo entre 1 y 10 μm, es decir, ha habido una desagregación sustancial y también que el material tratado tiene una proporción sustancial de CNT discretos, liberados, visibles en las imágenes SEM.

Ejemplo 2

El material de partida, que consistía fundamentalmente en grumos de grafito apilados y desordenados y plaquitas con unos cuantos fulerenos pequeños (Fig. 13), se sometió al mismo tratamiento que se ha descrito anteriormente. Las porciones del material tratado se ven en la Fig. 14. Puede verse fácilmente que ha habido una reducción sustancial de las plaquitas, exfoliación de algún grafeno y reducción del tamaño.

Se usaron métodos BET para medir el área superficial específica, con una desgasificación de 2 h a 300 °C:

10      tratado = 92 m<sup>2</sup>/g  
           no tratado = 62 m<sup>2</sup>/g  
           aumento = 48 %

Ejemplo 3

15      El material de partida era grafito natural en polvo. La Fig. 15 muestra una partícula típica: una plaquita de grafito con múltiples capas que no mostrará las propiedades especiales del grafeno. La Fig. 16 muestra el material después del tratamiento. Ha habido una exfoliación sustancial, produciendo un mayor número de escamas de grafeno individuales. Estas pueden funcionalizarse en sus bordes, como se sabe.

Ejemplo 4

20      El material de partida, que consiste fundamentalmente en grumos y plaquitas de grafito apilados y desordenados con unos pocos fulerenos pequeños (Fig. 17), se sometió al mismo tratamiento que se ha descrito anteriormente. Las porciones del material tratado se observan en la Fig. 18. Puede verse fácilmente que ha habido erosión sustancial de las plaquitas, exfoliación de algo de grafeno y reducción de tamaño.

Se usaron métodos BET para medir el área superficial específica, con una desgasificación de 2 h a 300 °C:

30      tratado = 92 m<sup>2</sup>/g  
           no tratado = 62 m<sup>2</sup>/g  
           aumento = 48 %

Ejemplo 5

35      El material de partida era grafito natural en polvo. La Fig. 19 muestra una partícula típica: una plaquita de grafito con múltiples capas que no mostrará las propiedades especiales del grafeno. La Fig. 20 muestra el material después del tratamiento. Ha habido una exfoliación sustancial, produciendo un gran número de escamas de grafeno individuales. Estas pueden funcionalizarse en sus bordes, como se sabe.

Ejemplo 6

40      El material de partida era grafito natural en polvo de origen chino. La Fig. 21 es una vista representativa del producto tratado, con plaquitas totalmente separadas. Ninguna de las plaquitas medidas era más gruesa de 57 nm. La mayoría era menor de 25 nm de espesor. La más fina era de 2,7 nm.

Este material, que lleva funcionalidades que contienen oxígeno del tratamiento de plasma, se dispersó fácilmente al 2 % en peso en polietileno fundido que después se estiró en un hilo. En una comparación de laboratorio cualitativa, el hilo cargado tenía mucha mayor resistencia a la tracción que un hilo del material no cargado correspondiente.

Ejemplo 7

50      El grafito exfoliado obtenido como en el Ejemplo 6 se sometió a clasificación por dispersión en agua y ultrasonidos, tras lo cual solo las partículas más finas permanecieron en la parte superior del frasco. Estas se separaron físicamente y se recuperaron. La Fig. 23 muestra que son plaquitas notablemente pequeñas y uniformemente muy finas; un material muy valioso obtenido por un proceso sencillo y económico.

Funcionalización

60      Las Figs. 25 y 26 muestran un análisis de superficie XPS (ESCA) para nanotubos de carbono tratados (Baytubes™). Los tubos no tratados mostraban un 96 % de carbono, y un 4 % de oxígeno.

Después de treinta minutos de tratamiento de una muestra de 25 g en un plasma que contenía amoníaco (amoníaco diluido en Ar), usando las bolas de acero como en el caso anterior, el análisis mostró un 97,2 % de carbono, un 0,9 % de oxígeno, un 1,9 % de nitrógeno: véase la Fig. 25. El O no deseado se había reducido y se habían introducido funciones N-H.

La Fig. 26 muestra los resultados correspondientes después del mismo tratamiento pero en un plasma que contenía  $\text{CF}_4$ . Después del tratamiento, el carbono era 83,3 %, el oxígeno 2,6 % y el flúor 14,1 %. Esto representa un alto nivel de funcionalización con flúor en la superficie.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de tratamiento de partículas en el que las partículas para el tratamiento se someten a tratamiento con plasma en una cámara de tratamiento para desagregar, desaglomerar, exfoliar, limpiar o funcionalizar las partículas, agitándose las partículas en contacto con el plasma en la cámara de tratamiento, **caracterizado por que** la cámara de tratamiento contiene o comprende múltiples cuerpos de contacto sólidos eléctricamente conductores que pueden moverse en su interior, agitándose las partículas con dichos cuerpos de contacto en la cámara de tratamiento.
- 10 2. Método de tratamiento de partículas de la reivindicación 1, en el que las partículas que se van a tratar consisten en o comprenden grafito, o consisten en o comprenden nanotubos de carbono (CNT) u otras nanopartículas.
- 15 3. Método de tratamiento de partículas de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la cámara de tratamiento es un tambor, preferentemente un tambor rotatorio, en el que una pluralidad de los cuerpos de contacto se voltean con las partículas que se van a tratar.
- 20 4. Método de tratamiento de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pared de la vasija de tratamiento es conductora y forma un contra-electrodo para un electrodo que se extiende dentro de un espacio interior de la cámara de tratamiento.
- 25 5. Método de tratamiento de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se forma un plasma incandescente sobre las superficies de los cuerpos de contacto.
- 30 6. Método de tratamiento de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los cuerpos de contacto son bolas metálicas o bolas recubiertas de metal.
- 35 7. Método de tratamiento de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los cuerpos de contacto tienen un diámetro, y el diámetro es al menos 1 mm y no mayor de 60 mm.
- 40 8. Método de tratamiento de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión en la vasija de tratamiento es menor de 500 Pa.
- 45 9. Método de tratamiento de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, durante el tratamiento, se alimenta gas a la cámara de tratamiento y el gas se retira de la cámara de tratamiento a través de un filtro.
- 50 10. Método de tratamiento de partículas de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material tratado, es decir, las partículas o los componentes desagregados, desaglomerados o exfoliados de las mismas resultantes del tratamiento, se funcionalizan químicamente mediante componentes del gas formador de plasma formando, por ejemplo, funcionalidades carboxi, carbonilo, OH, amina, amida o halógeno en sus superficies, y/o en el que el gas formador de plasma en la cámara de tratamiento es o comprende cualquiera de oxígeno, agua, hidrógeno, peróxido, alcohol, nitrógeno, amoniac, un compuesto orgánico que lleva amino, halógeno tal como flúor, halohidrocarburo tal como CF<sub>4</sub> y gas noble.
- 55 11. Método de tratamiento de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas consisten en o comprenden carbono grafitico, tal como grafito extraído de una mina, que se exfolia mediante el tratamiento, y después del tratamiento el material tratado comprende o consiste en plaquitas discretas grafiticas o de grafeno que tienen un espesor de plaquita menor de 100 nm y una dimensión principal perpendicular al espesor que es al menos 10 veces el espesor.
- 60 12. Método de tratamiento de partículas de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicho tratamiento se continúa durante al menos 30 minutos y/o hasta que el material de carbono tratado comprenda, en peso, al menos un 90 % de plaquitas de menos de 100 nm de espesor y en el que la dimensión principal es al menos 10 veces el espesor, preferentemente al menos 100 veces el espesor, o hasta que el material de carbono tratado comprenda, en peso, al menos un 80 %, preferentemente al menos un 90 % de plaquitas de menos de 30 nm de espesor, preferentemente menos de 20 nm de espesor y en el que la dimensión principal es al menos 10 veces el espesor, preferentemente al menos 100 veces el espesor.
- 65 13. Un método de preparación de una dispersión de partículas o de un material compuesto, que comprende
- (a) tratar las partículas mediante un método de tratamiento de partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, y
  - (b) dispersar el material tratado en un vehículo líquido o un material de matriz.

14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que las partículas están dispersadas en un material de matriz que es polimérico, por ejemplo resina epoxi, poliolefina, poliuretano, poliéster, poliamida o un material poli(met)acrílico o una mezcla o un copolímero de tales tipos de polímero, o es un precursor, por ejemplo un oligómero o un monómero de tal polímero.

5 15. Un método de preparación de un artículo o de un dispositivo que comprende un elemento o una capa eléctricamente conductores, tal como un dispositivo fotovoltaico, un dispositivo de emisión de campo, un dispositivo de almacenamiento de hidrógeno, una batería o un electrodo de batería, comprendiendo el método  
10 obtener un material compuesto por un método de acuerdo con las reivindicaciones 13 o 14 y formar el elemento o la capa eléctricamente conductores que comprenden o consisten en dicho material compuesto.

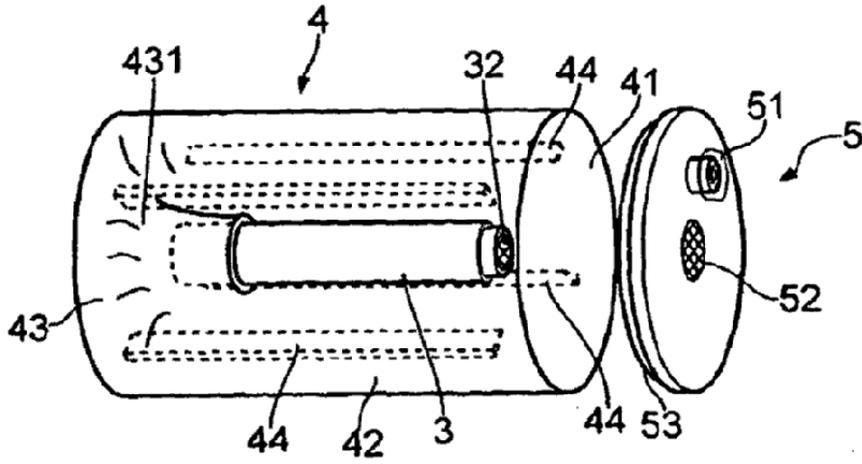


FIG. 1

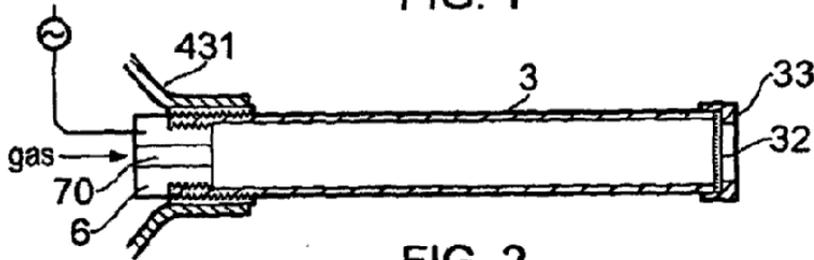


FIG. 2

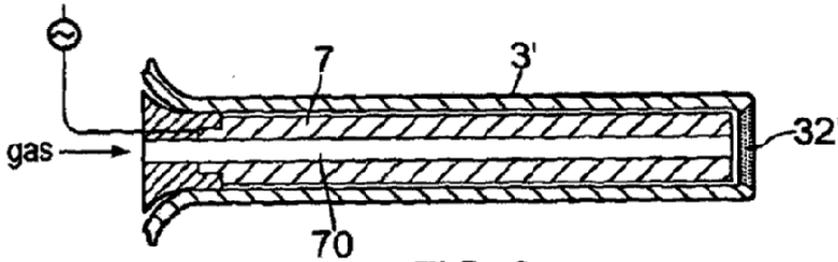


FIG. 3

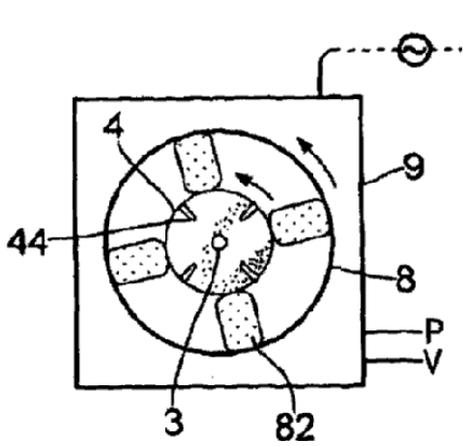


FIG. 4

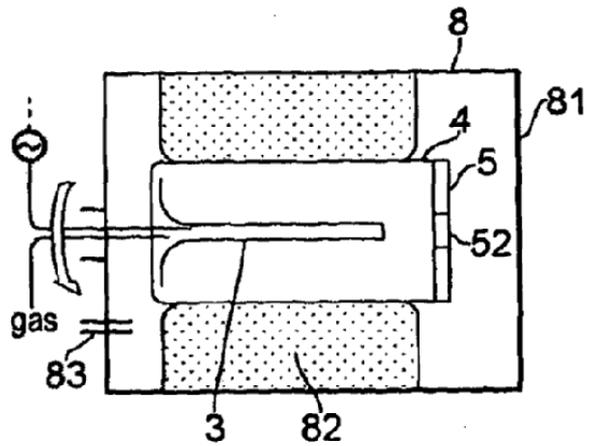


FIG. 5

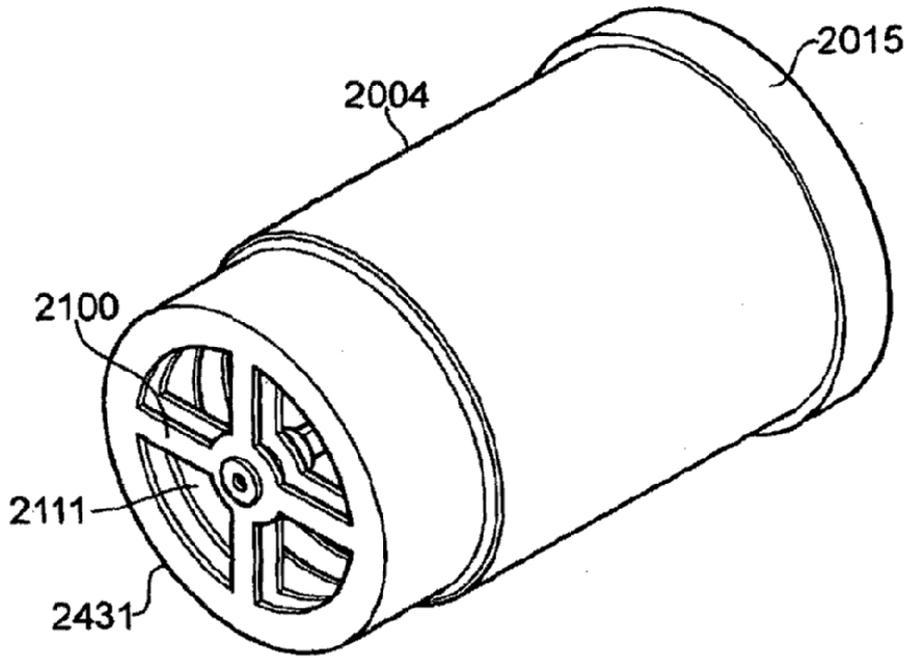


FIG. 6

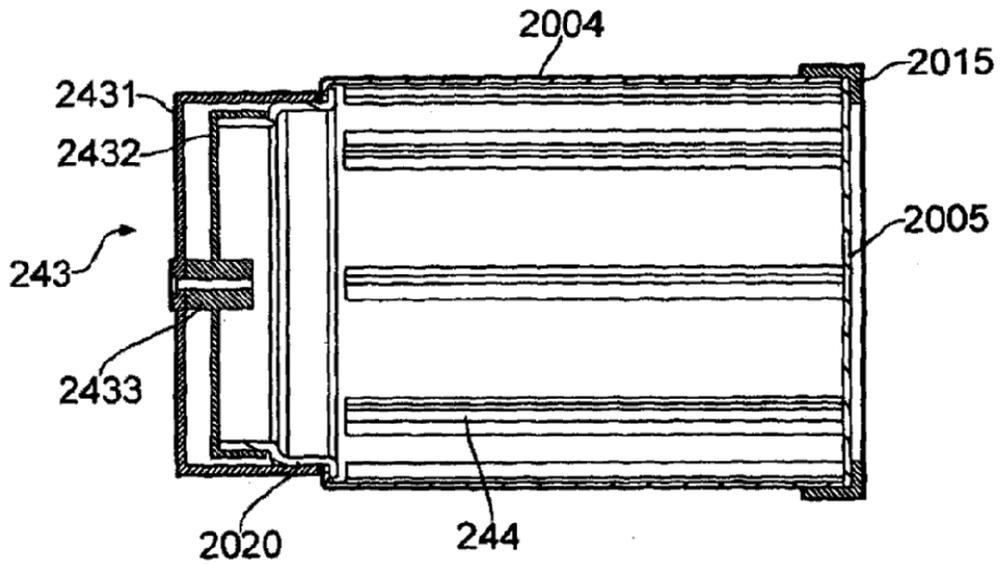


FIG. 7

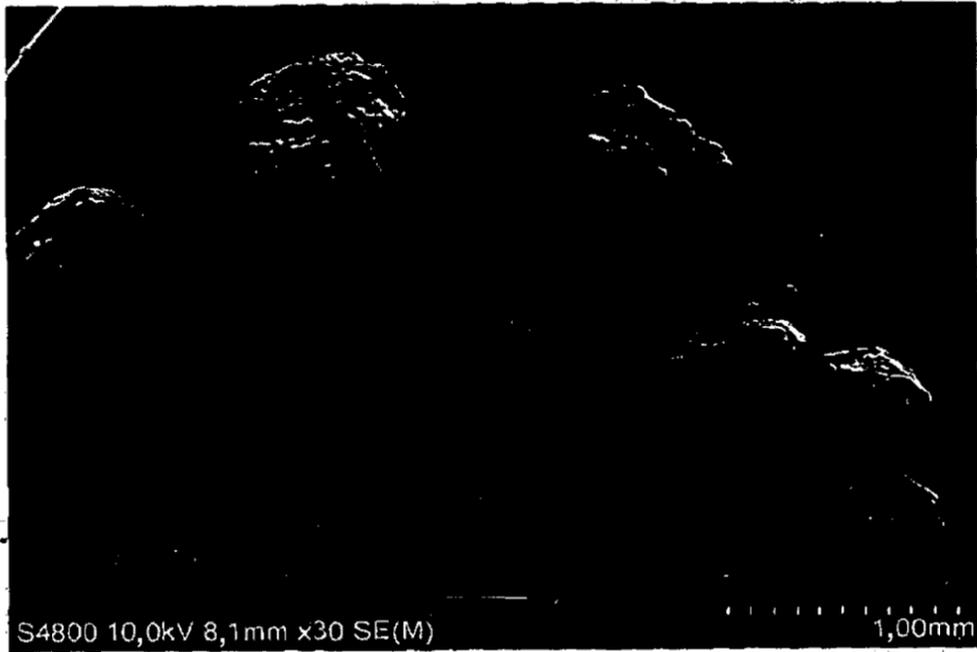


FIG. 8

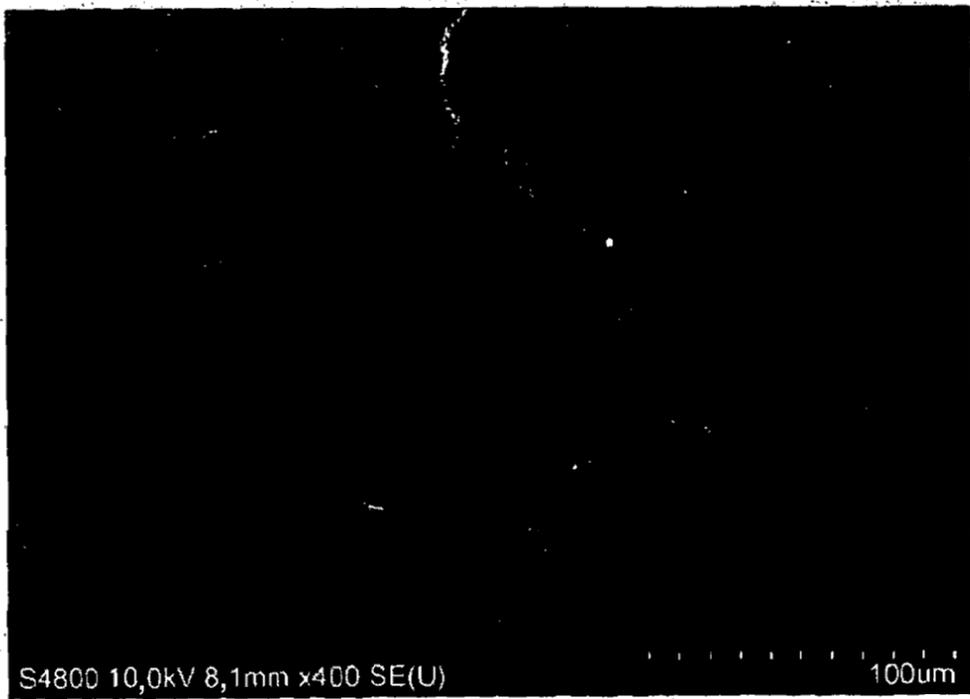


FIG. 9

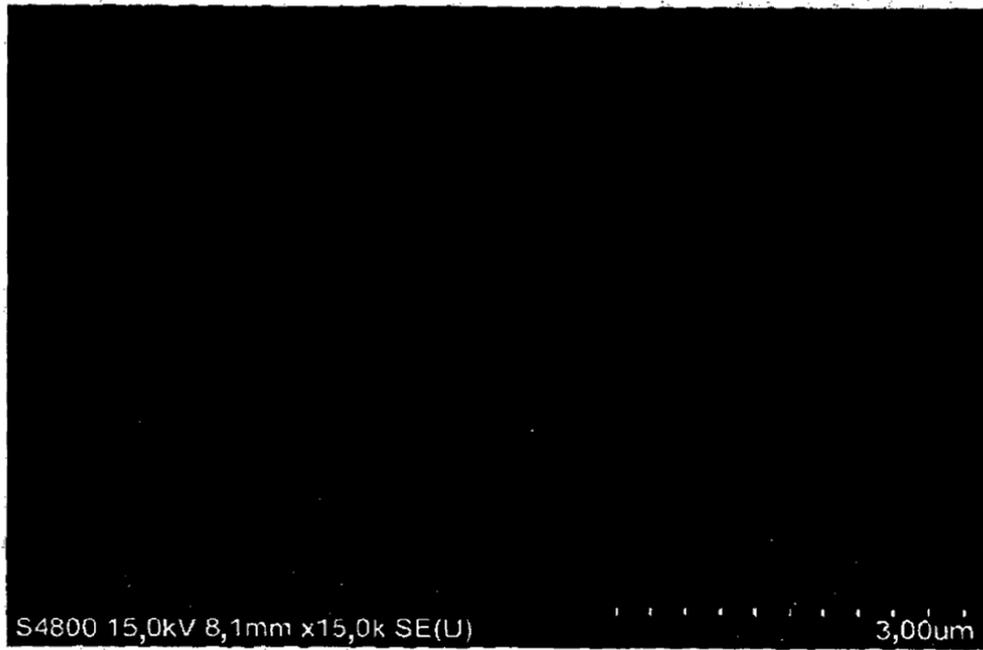


FIG. 10

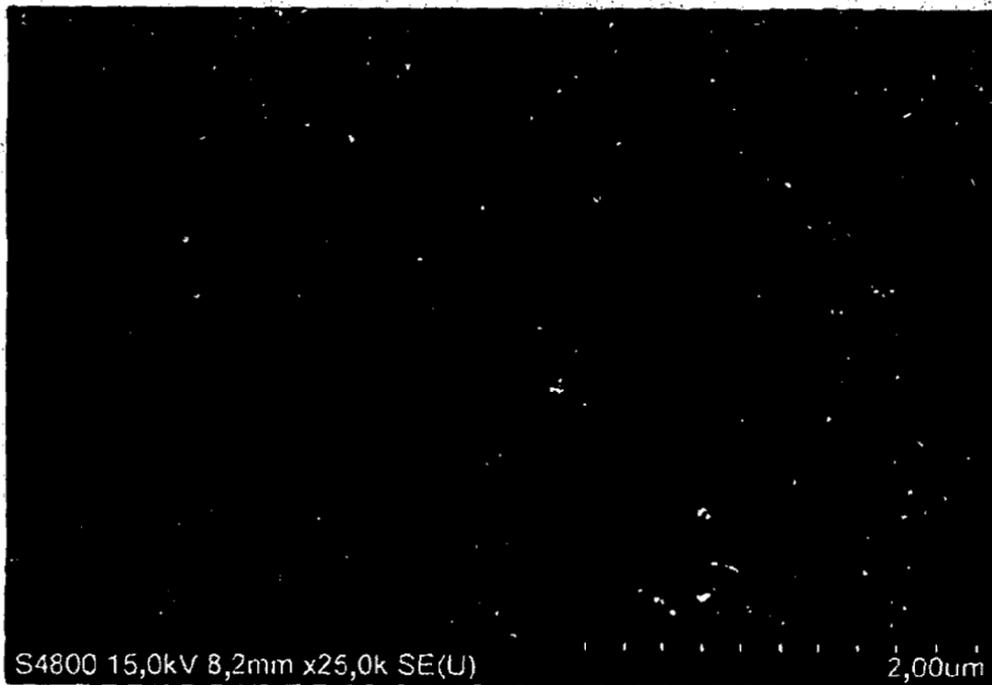


FIG. 11

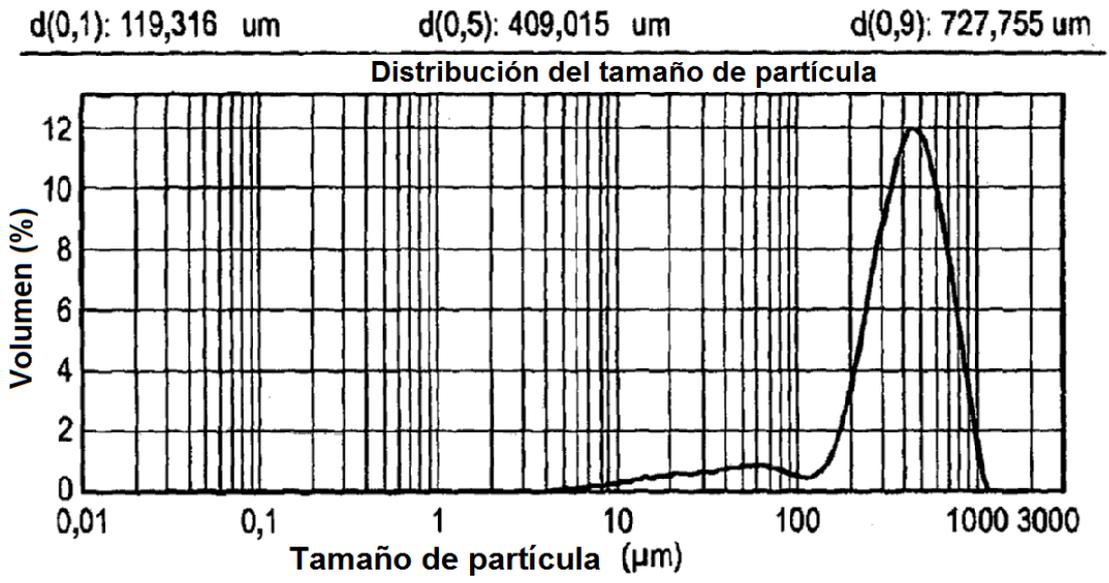


FIG. 12(a)

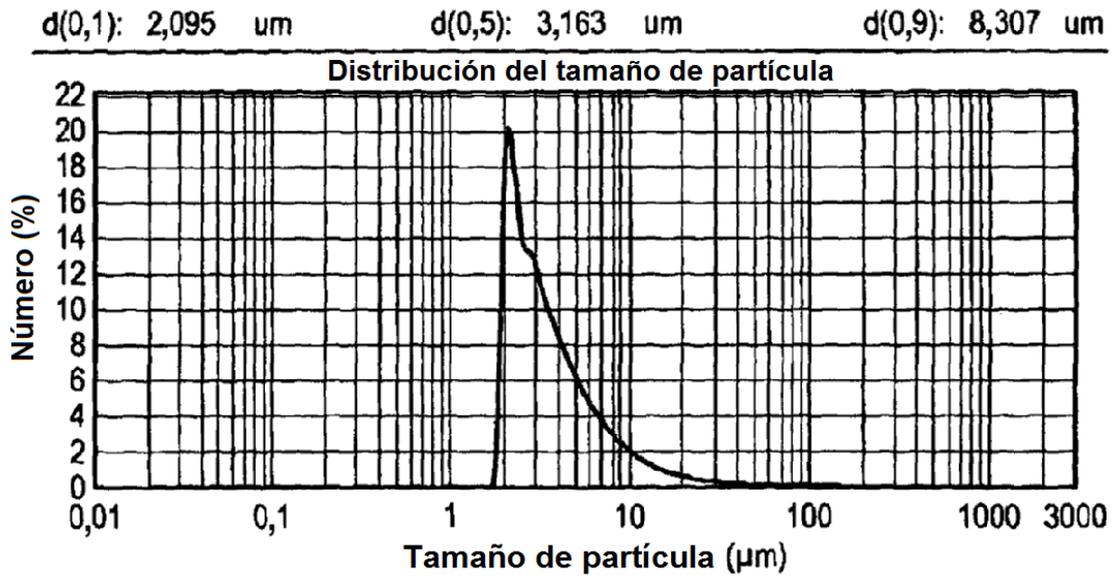


FIG. 12(b)



FIG. 13



FIG. 14

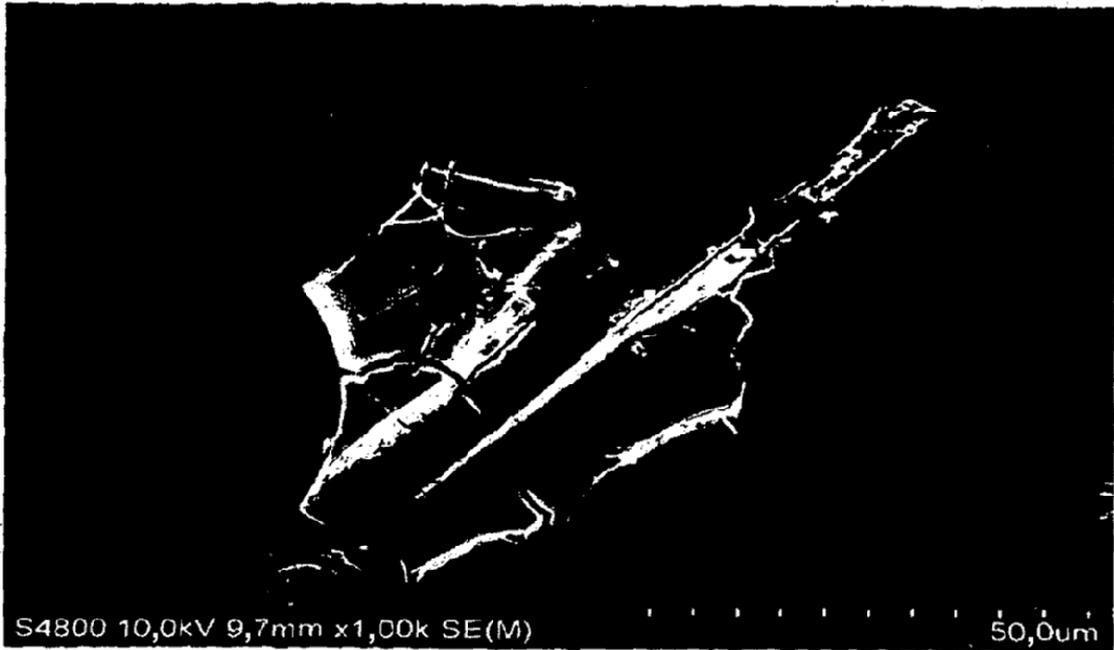


FIG. 15



FIG. 16

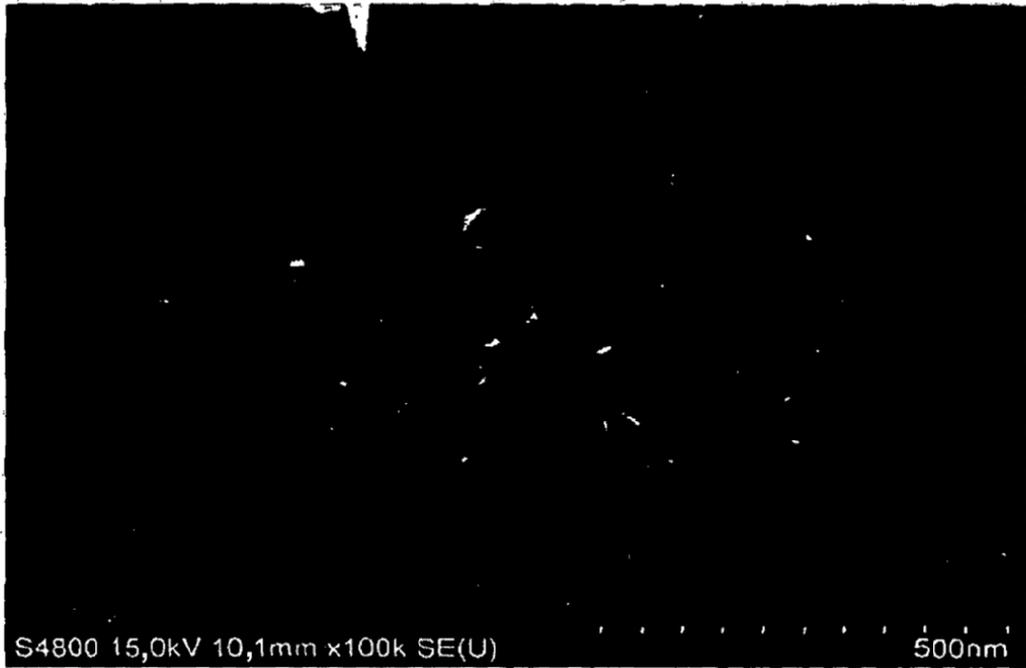


FIG. 17

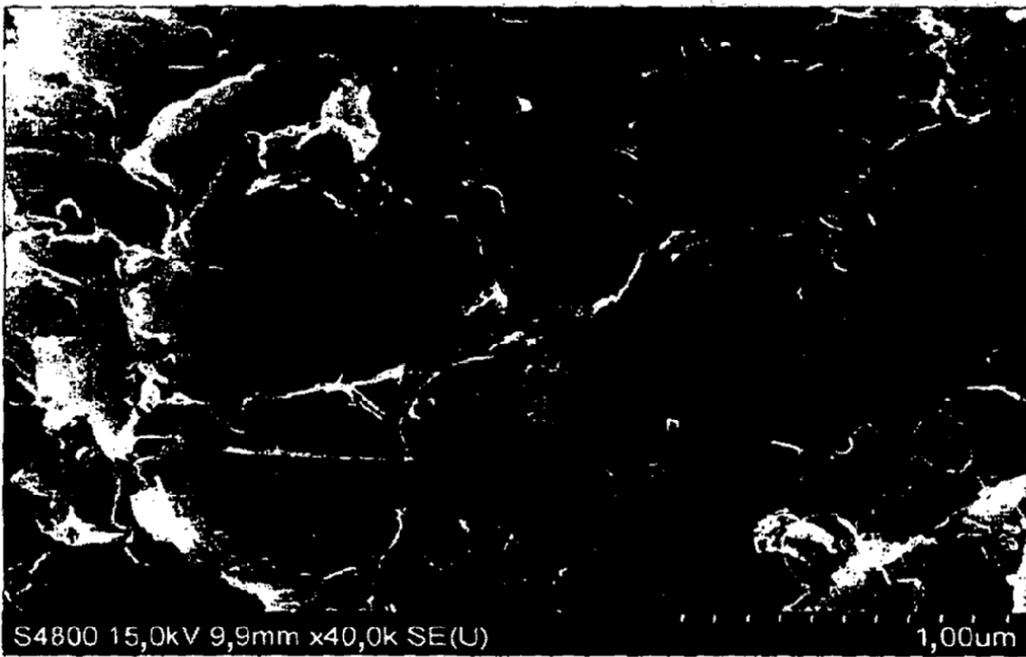


FIG. 18

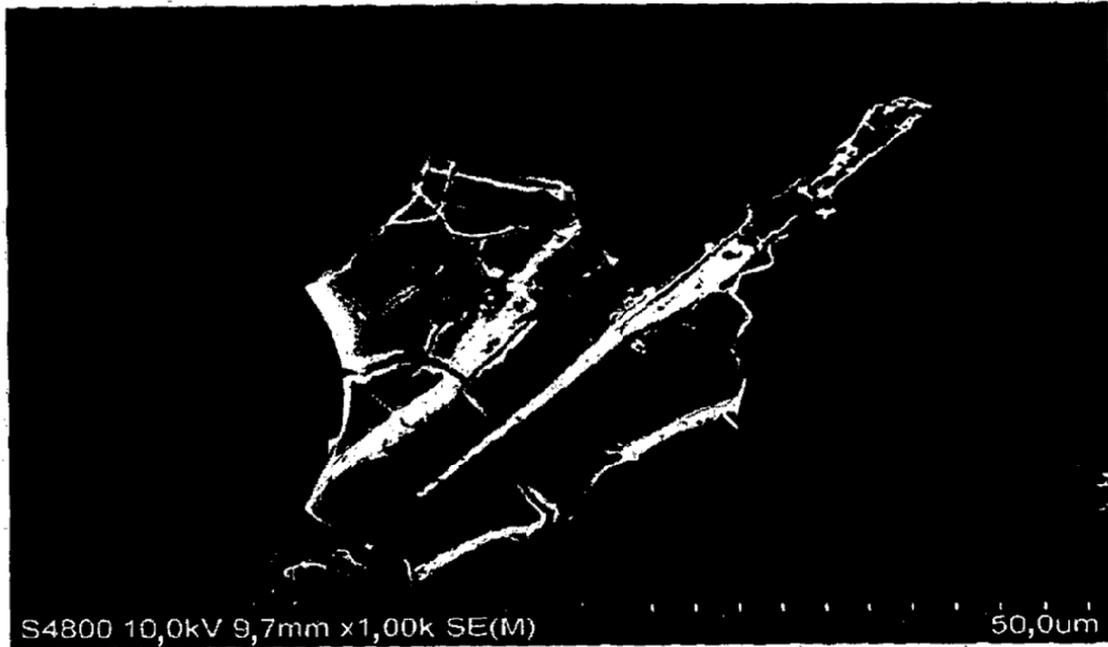


FIG. 19



FIG. 20



FIG. 21

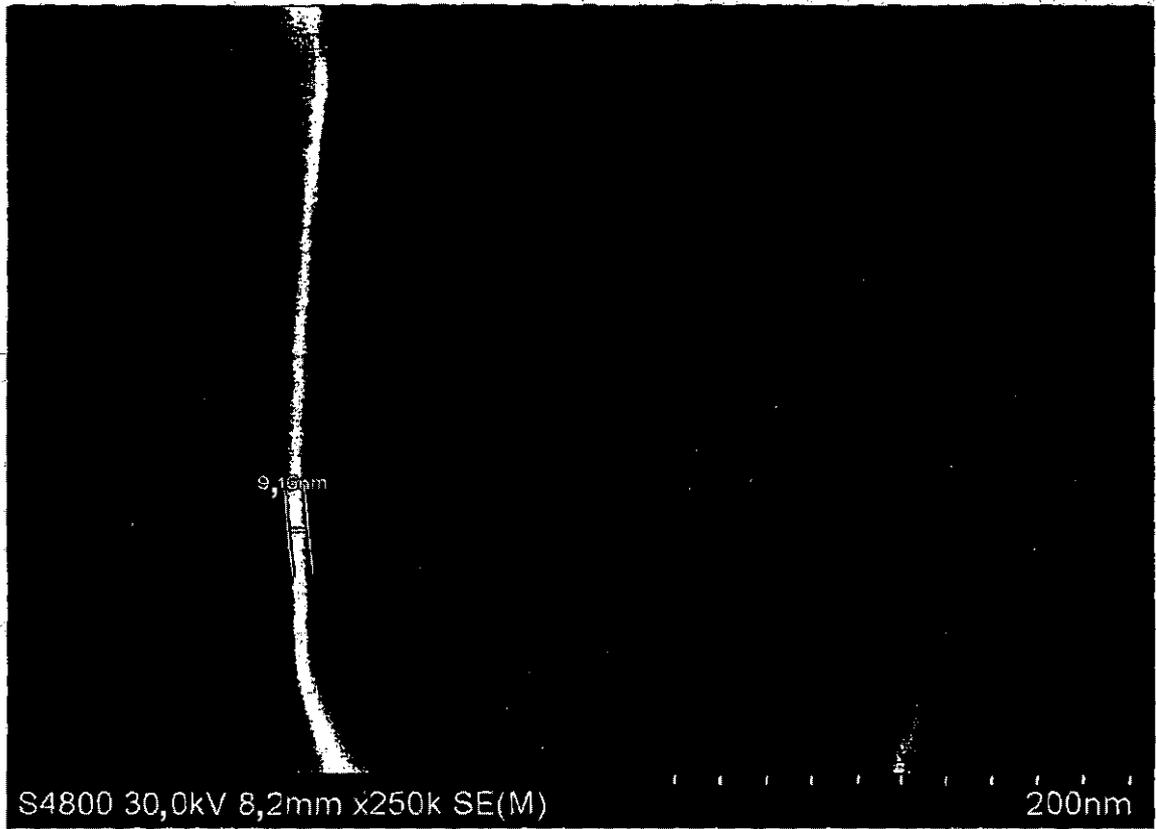
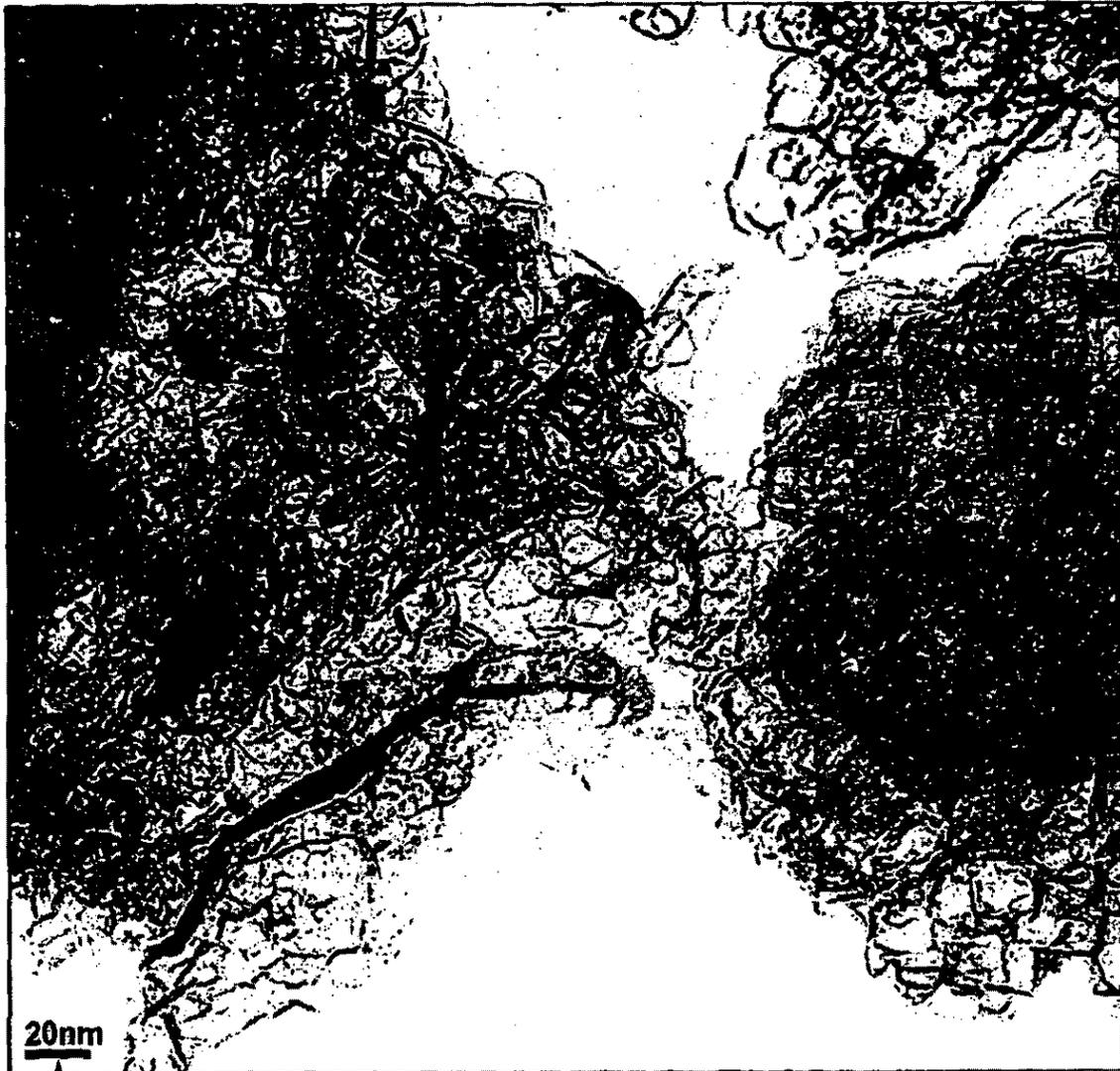


FIG. 22



20nm

↑  
escala

FIG. 23

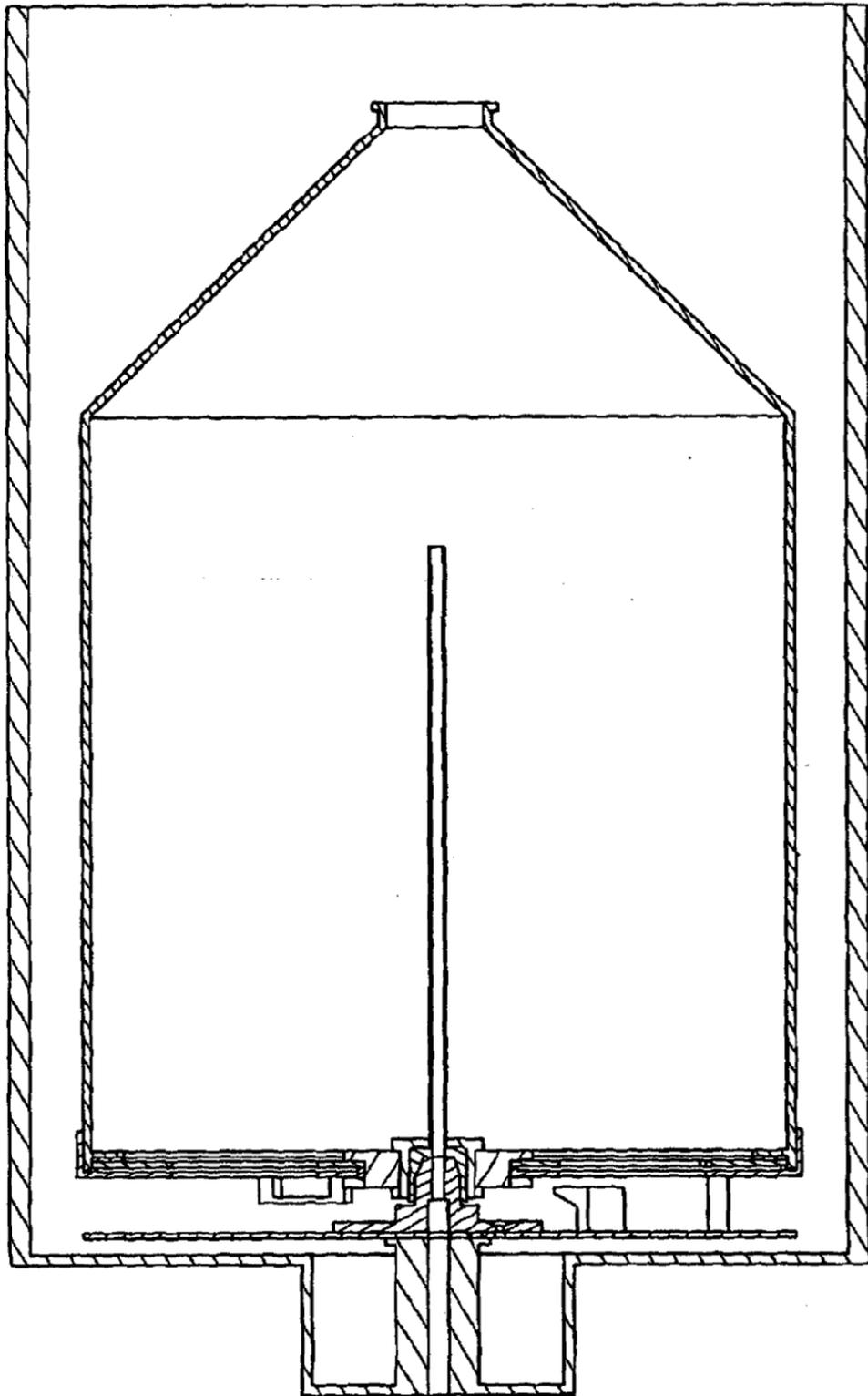


FIG. 24

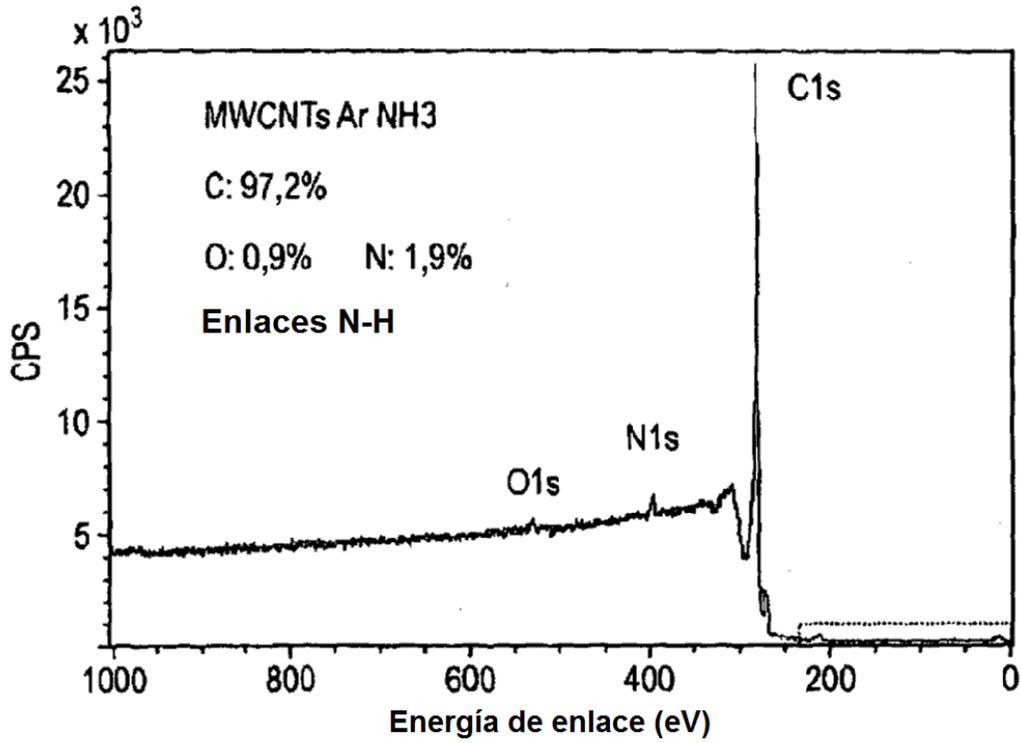


FIG. 25

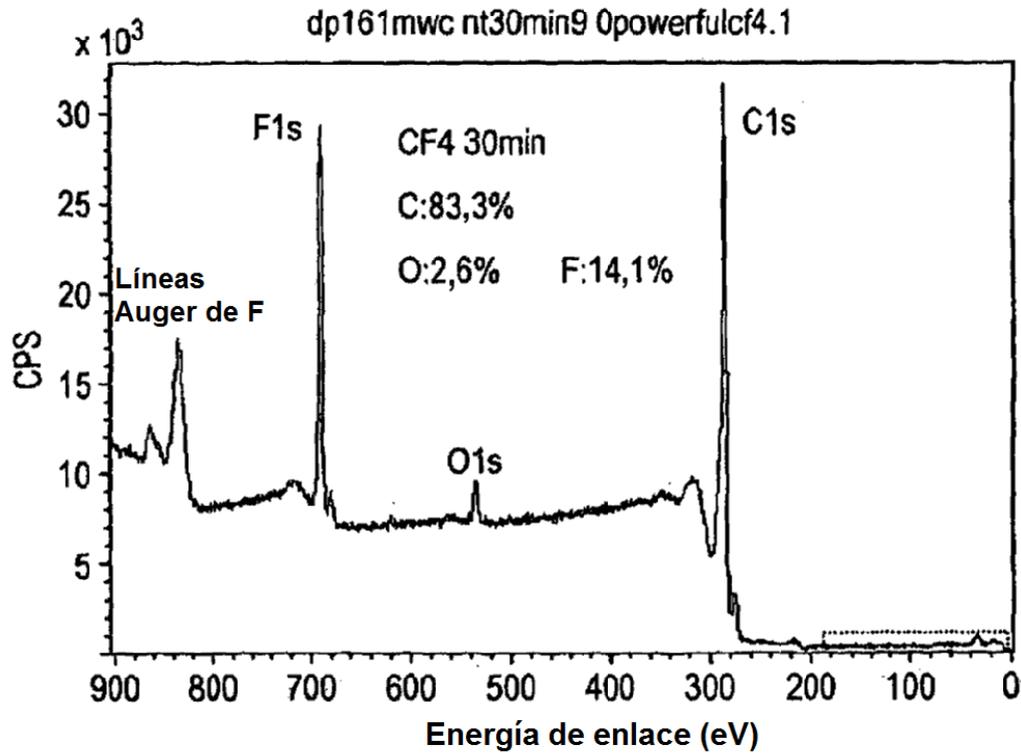


FIG. 26