

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 460**

51 Int. Cl.:

C01B 32/20 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2013 PCT/GB2013/050571**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13132260**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2013 E 13711102 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2822893**

54 Título: **Redes de grafeno reticulado**

30 Prioridad:

09.03.2012 GB 201204170

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

05.03.2018

73 Titular/es:

**THE BIO NANO CENTRE LIMITED (50.0%)
The Gridiron Building, One Pancras Square
London, N1C 4AG, GB y
KING ABDULAZIZ UNIVERSITY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GALLASTEGUI, AINARA GARCIA;
SHAFFER, MILO;
ALYOUBI, ABDULRAHMAN O y
ASIRI, ABDULLAH M**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 657 460 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).

DESCRIPCION

Redes de grafeno reticulado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de redes de grafeno reticulado, que se seleccionan entre aerogeles y xerogeles con sus prestaciones y características mejoradas.

Antecedentes de la invención

10 Los xerogeles y aerogeles son materiales altamente porosos con una densidad de envoltente particularmente baja y un área superficial alta. También muestran típicamente propiedades de conductividad térmica y de propagación acústica excepcionalmente bajas. Así, son útiles en una gran variedad de aplicaciones incluidas como medios de purificación/separación, paneles no reflectantes, medios de almacenamiento de gas, soporte de catalizadores, sustratos porosos p.ej. esponjas y electrodos para dispositivos electroquímicos (para supercondensadores, pilas de combustible y baterías de litio).

Los ejemplos más comunes son los aerogeles de sílice preparados habitualmente mediante procesos sol-gel e hidrogeles de carbono obtenidos por pirolisis de resina resorcinol-formaldehído.

15 El grafeno es una lámina única de átomos de carbono colocados en forma de panal de abeja. Recientemente el grafeno ha atraído mucho la atención por sus propiedades eléctricas únicas, propiedades mecánicas excelentes, y propiedades térmicas superiores (K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morosov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov, Science, 2004, 306, 666-669 y A. K. Geim, Science, 2009, 324, 1530-1534). Los esfuerzos por explotar estas propiedades de forma macroscópica dependen del desarrollo de técnicas apropiadas de procesamiento.

20 El aerogel de grafeno con una alta conductividad eléctrica ($1 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$) se ha sintetizado por polimerización sol-gel de resorcinol (R) y formaldehído (F) con carbonato de sodio como catalizador (C) en una suspensión acuosa de óxido de grafeno (GO) (M. A. Worsley, P. J. Pauzuskie, T. Y. Olson, J. Biener, J. H. Satcher, T. F. Baumann, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 14067-14069).

25 También se han utilizado uniones entre iones para la preparación de arquitecturas 3D de grafeno (Z. H. Tang, S. L. Shen, J. Zhuang y X. Wang, Angew. Chem., Int. Ed., 2010, 49, 4603-4607; X. Jiang, Y. Ma, J. Li, Q. Fan y W. Huang, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 22462).

Las esponjas de óxido grafeno se sintetizaron mediante un sistema centrífugo de evaporación a vacío (F. Liu, T. S. Seo, Adv. Funct. Mater., 2010, 20, 1930-1936).

30 El hidrogel de grafeno se preparó mediante un procedimiento hidrotermal a alta presión, y el hidrogel obtenido es conductor eléctricamente, fuerte mecánicamente, y presenta una capacitancia específica alta (Y. X. Xu, K. X. Sheng, C. Li, G. Q. Shi, ACS Nano, 2010, 4, 4324-4330).

35 Las arquitecturas 3D de grafeno se han fabricado vía un auto-ensamblado *in situ* de grafeno, obtenido mediante una reducción química suave de óxido de grafeno en agua bajo presión atmosférica (W. Chen, L. Yan, 2011, Nanoscale, 3, 3132-3137).

Por lo tanto, la presente invención busca proporcionar un método para obtener redes de grafeno reticulado, que se seleccionan entre aerogeles y xerogeles. Los aerogeles y xerogeles pueden permitir más control sobre la densidad, forma, conductividad y superficie interna del grafeno, de modo que presente propiedades eléctricas y mecánicas deseables.

40 Los aerogeles/xerogeles de óxido de grafeno y grafeno calentables eléctricamente que tienen un área superficial alta, y están altamente interconectados pueden utilizarse para proporcionar redes robustas que son atractivas para aplicaciones como filtración, adsorción, almacenamiento de gas y soporte de catalizadores.

45 Se hace referencia al documento US2011/224376 que se refiere a un método para formar un nanotubo de carbono (CNT por sus siglas en inglés) o aerogel basado en una estructura que comprende grafeno, que comprende: mezclar una variedad de polímeros o moléculas aromáticas, un disolvente, y una variedad de dichos CNTs o dichas estructuras que comprenden grafeno para formar una mezcla, en la que dicha variedad de polímeros o moléculas aromáticas tienen al menos una estructura reticulada; formar un gel sólido que comprende una variedad de estructuras supramoleculares a partir de dicha mezcla, comprendiendo dicha variedad de estructuras supramoleculares una variedad de dichos polímeros o dichas moléculas aromáticas fijados a dicha superficie externa de dicho CNT o dicha estructura que comprende grafeno, donde dicho gel sólido incluye una porción de dicho disolvente atrapado en él; reticular dicha variedad de estructuras supramoleculares; y secar después de dicha reticulación para eliminar dicho disolvente atrapado en ella para formar dicho CNT o dicho aerogel basado en una estructura que comprende grafeno.

Se hace referencia al documento US2012/034442 que se refiere a un método que comprende: preparar una mezcla de reacción que comprende una suspensión de óxido de grafeno (GO) y al menos un catalizador; curar la mezcla de reacción para producir un gel húmedo; secar el gel húmedo para producir un gel seco; y pirolizar el gel seco para producir un aerogel de grafeno.

- 5 Se ha descrito la síntesis de aerogeles de grafeno con un intervalo de resorcinol-formaldenido (RF) de 0 a 4% en peso (Worsley, MA, et. al., J Phys Chem Lett. 2011, 2(8):921-925).

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un aerogel o xerogel que comprende grafeno que comprende las etapas de:

- 10 a) dispersar grafeno en un disolvente compatible con él;
- b) reticular dicho grafeno con una molécula enlazadora que comprende al menos dos sitios funcionales capaces de reaccionar con la superficie de dicho grafeno para formar una red de gel reticulado covalentemente,

15 donde dicha reticulación se lleva a cabo directamente sobre la superficie del grafeno prístino con una molécula seleccionada entre el grupo que consiste en sales de bis(diazonio) y moléculas multifuncionales adecuadas para cicloadiciones 1,3-dipolares o condensaciones de Bingel, o por la reducción de los grafenos seguida de la reacción de los grafenos con una molécula reticulante electrofílica; y

- c) eliminar dicho disolvente para producir un aerogel o xerogel que comprende la red de gel reticulado covalentemente con un contenido de disolvente de menos de 10%.

20 La condensación directa de óxido de grafeno, sin la presencia de moléculas enlazadoras, es decir, moléculas enlazadoras adicionales diferentes de las presentes como óxidos sobre la superficie del óxido de grafeno no es parte de la invención. Este tipo de condensación directa de óxido de grafeno permite una aproximación cercana y una resistencia entre escamas baja de las láminas de óxido de grafeno. También se contempla un procedimiento y elaboración únicos, sin que se requieran un exceso de reactivos.

25 En el método anterior se usa una molécula enlazadora para reticular con grafeno prístino. Este tipo de reacción directa preserva las propiedades del grafeno mejor que el óxido de grafeno. Evita una etapa de oxidación del grafeno que puede ser agresiva y cara.

En el método anterior, no se usa con óxido de grafeno.

30 Preferiblemente, el contenido de disolvente del aerogel o xerogel reticulado según la invención es menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 0,5% en peso, el más preferido menos de 0,1% en peso.

El grafeno usado en la presente invención reacciona con una molécula enlazadora que comprende al menos dos sitios funcionales capaces de reaccionar con la superficie de dicho grafeno para formar una red de gel reticulado covalentemente.

35 Tal como se usa en este texto, "aerogel de grafeno" o "aerogel de óxido de grafeno" significa un aerogel que comprende grafeno u óxido de grafeno respectivamente. Pueden estar presentes materiales adicionales en el aerogel. Alternativamente, ningún otro material está presente además de materiales de reactivos residuales, gas y/o disolventes.

40 Tal como se usa en este texto, "xerogel de grafeno" o "xerogel de óxido de grafeno" significa un xerogel que comprende grafeno u óxido de grafeno respectivamente. Pueden estar presentes materiales adicionales en el aerogel. Alternativamente, ningún otro material está presente además de materiales de reactivos residuales, gas y/o disolventes.

A menos que se especifique en este texto, la referencia en este texto a un "aerogel" se considera que hace referencia a un aerogel que comprende grafeno u óxido de grafeno.

45 A menos que se especifique en este texto, la referencia en este texto a un "xerogel" se considera que hace referencia a un xerogel que comprende grafeno u óxido de grafeno.

50 En términos de reacciones químicas, las reacciones de acilación están entre las aproximaciones más comunes usadas para unir los restos moleculares a grupos oxigenados en los bordes del óxido de grafeno. La reacción de acilación entre los grupos ácido carboxílico del óxido de grafeno y octadecilamina (después de la activación con SOCl_2 de los grupos COOH) puede usarse para modificar el óxido de grafeno con cadenas alquílicas largas (S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon y R. C. Haddon, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 7720).

- Además de con moléculas orgánicas pequeñas, las nanoláminas de grafeno pueden funcionalizarse con polímeros como poli(alcohol vinílico) (PVA por sus siglas en inglés) mediante la reacción de esterificación activada por carbodiimidas entre los restos de ácido carboxílico y las nanoláminas y grupos hidroxilo del PVA usando N,N-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 4-(dimetilamino)-piridina (DMAP), y N-hidroxibenzotriazol (HOBT) en DMSO (L. M. Veca, F. Lu, M. J. Meziani, L. Cao, P. Zhang, G. Qi, L. Qu, M. Shrestha y Y. P. Sun, Chem. Commun., 2009, 2565).
- Según la presente invención, la molécula enlazadora tiene funcionalidades que pueden acoplarse directamente sobre la superficie del grafeno. Por ejemplo, sales de bis(diazonio), o moléculas multifuncionales adecuadas para cicloadiciones 1,3-dipolres, o condensaciones de Bingel usando la química superficial del grafeno conocida.
- Las reacciones que implican la reducción de los grafenos seguida de la reacción del grafeno con una molécula de reticulación electrofílica es parte de la invención. Tales reducciones pueden llevarse a cabo mediante la adición de electrones (reducción) a las capas de grafeno. Un ejemplo usa la sal de potasio ternaria $K(\text{THF})_x\text{C}_{24}(\text{THF})$ de tetrahidrofurano, donde $x = 1-3$.
- El acoplamiento directo sobre las superficies laterales, evita la necesidad de etapas de preoxidación perjudiciales. Al evitar grupos enlazadores inestables, se puede producir una estructura más estable térmicamente y químicamente, de mayor versatilidad en su aplicación, por ejemplo, al crear un aerogel unido por enlaces carbono-carbono solamente. El acoplamiento directo es particularmente susceptible a crear sistemas de enlaces conjugados que ayudan a la conductividad eléctrica. Además, algunas químicas directas, como la alquilación que sigue a la carga reductora en las reacciones de Birgen, son particularmente útiles para mejorar la dispersión de los grafenos para formar un buen gel y por lo tanto un aerogel homogéneo.
- Una molécula enlazadora puede reaccionar con grupos óxido del óxido de grafeno para producir, por ejemplo, enlaces éster, éter, o amida. Los agentes reticulantes, incluyen alquil-diaminas, diaminas aromáticas, alquil-dioles, dioles aromáticos, polioles, alcóxidos de bis sodio, ácidos dicarboxílicos, cloruros de diácidos, haluros de disiloxano, alcóxidos de disiloxano, (C_{1-20}) -alquil-diaminas, diaminas aromáticas C_{5-24} , (C_{1-20}) -alquil-dioles, dioles aromáticos C_{5-20} , polioles C_{2-100} , alcóxidos C_{1-20} de bis sodio, ácidos dicarboxílicos C_{2-20} , cloruros de diácidos C_{2-20} , (C_{1-10}) -alquil-diaminas, diaminas aromáticas C_{6-18} , (C_{2-10}) -alquil-dioles, dioles aromáticos C_{6-18} , polioles C_{2-20} , (C_{2-10}) -alcóxidos de bis sodio, ácidos dicarboxílicos C_{2-10} , cloruros de diácidos C_{2-10} y similares. Los dos grupos reactivos se localizan sobre diferentes átomos de la molécula enlazadora, o a cierta distancia, para maximizar la posibilidad de reaccionar con dos moléculas diferentes de grafeno. El uso de pequeñas moléculas rígidas puede maximizar la posibilidad de estabilizar una reticulación, por ejemplo usando 1,4-diamino-benceno, al limitar la posibilidad de reaccionar dos veces con la misma molécula de grafeno.
- El óxido de grafeno puede reticularse usando cualquier grupo enlazador que sea capaz de formar enlaces covalentes por reacción directa entre los óxidos sobre la superficie del grafeno. En este caso, no hay molécula enlazadora adicional interpuesta entre el óxido de grafeno; el enlace covalente se forma directamente por condensación entre los grupos óxidos existentes. Esta aproximación pone los grafenos en contacto próximo, maximizando la conductividad eléctrica de la unión, y minimizando los reactivos adicionales requeridos y la masa parasitaria posterior añadida a la red. La condensación directa entre los óxidos superficiales existentes sucede solamente en los puntos de contacto entre los grafenos, dejando la superficie restante sin cambios, o disponible para una funcionalización diferencial posterior.
- El óxido de grafeno puede obtenerse comercialmente o, más habitualmente, ser aquellos que han sido oxidados posteriormente según cualquier método estándar.
- La expresión "óxido de grafeno" tal como se usa en este texto se refiere a cualquier grafeno con uno o más grupos óxido presentes en la superficie del grafeno. Se conocen una gran variedad de óxidos superficiales en la química del carbono. Los "grupos óxido" se seleccionan entre el grupo que consiste en quinonas, cetonas, lactonas, pironas, ácidos carboxílicos, carboxilatos, hidróxidos y grupos hidroxilos, y grupos derivables de estos vía oxidación, y mezclas de dos o más de ellos.
- El nivel de oxidación de los grafenos variará según las propiedades mecánicas y eléctricas deseadas y requeridas. Típicamente, el nivel de oxidación de los grafenos oxidados está entre 0,001-100 mmol/g, ó 0,1 mmol/g o mayor.
- Se han desarrollado tres rutas químicas experimentales par la oxidación de grafeno. La primera es un procedimiento de una etapa, y se lleva a cabo a través de una oxidación directa de grafeno con oxidantes fuertes como ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico concentrado, o permanganato de potasio. El segundo es un procedimiento de dos etapas, en el cual el grafito se oxida mediante los métodos de Hummer, Brodie, Staudenmaier o Hummer modificado, o (W. Hummers y R. Offema, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1339; W. F. Chen, L. F. Yan y P. R. Bangal, Carbo, 2010, 48, 1146-1152) oxidación electroquímica, seguida de exfoliación o expansión térmica del óxido de grafeno obtenido. El tercero es un procedimiento físico-químico: se crean nanocintas de óxido de grafeno mediante corte longitudinal y desenredo de las superficies laterales del nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNTs por sus siglas en inglés) mediante procesos oxidativos (L. Yan, Y. B. Zheng, F. Zhao, S. Li, X. Gao, B. Xu, P. S. Weiss, Y. Zhao, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 97-114).

La oxidación de grafito con ácido genera especies oxigenadas como carboxilo, epoxi e hidroxilo sobre el material, generando óxidos de grafeno (W. Gao, L. B. Almeny, L. J. Ci y P. M. Ajayan, *Nat. Chem.* 2009, 1, 403; W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. J. An y M. Stoller, *Science*, 2008, 321, 1815).

5 El óxido de grafeno puede reticularse para formar un enlace éster o éter. La reacción puede ser una reacción de condensación, una que libere una pequeña molécula por producto como agua, en vez de la introducción de átomos adicionales en la unión resultante. Los óxidos superficiales pueden convertirse en otros grupos funcionales simples por condensación directa. Los alcoholes superficiales de los grafenos pueden convertirse en, por ejemplo, una función amina, que posteriormente permite que se produzca la reticulación vía un enlace amida. Otras
10 condensaciones moleculares directas incluyen aquellas que forman iminas, tioéteres, tioésteres, y ureas.

Las reticulaciones entre los óxidos de grafeno pueden formarse usando un agente de acoplamiento. La expresión "agente de acoplamiento" tal como se usa en este texto no tiene el significado convencional usado a menudo en la química de resinas poliméricas sino que se refiere a cualquier sustancia capaz de facilitar la formación de un enlace entre dos reactivos, como en el campo de la química orgánica. Tales compuestos incluyen N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC), N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC), hidrocloreuro de etil-(N,N'-dimetilamino)propilcarbodiimida (EDC) [añadiendo un equivalente de 1-hidroxibenzotriazol (HOBT) para minimizar la racemización], 4-(N,N-dimetilamino)-piridina (DMAP), hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-iloxi)tris(dimetilamino)fosfonio (BOP), hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-iloxi)tripirrolidin-fosfonio, hexafluorofosfato de bromotripirrolidin-fosfonio, hexafluorofosfato de O-(benzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronio (HBTU), tetrafluoroborato de O-(benzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronio (TBTU), hexafluorofosfato de O-(7-azabenzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronio (HATU), hexafluorofosfato de O-(6-clorobenzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronio (HCTU), tetrafluoroborato de O-(3,4-dihidro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronio (TDBTU), 3-(dietilfosforiloxi)-1,2,3-benzotriazin-4(3H)-ona (DEPBT), carbonildiimidazol (CDI) y sus mezclas.

Se puede usar una carbodiimida para acoplar un grupo funcional adecuado y un grupo carbonilo como un éster o un ácido. Los ejemplos de carbodiimidias incluyen sin ser limitantes, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida, N,N'-diciclohexilcarbodiimida, N,N'-diisopropilcarbodiimida, bis(trimetilsilil)carbodiimida y p-toluensulfonato de N-ciclohexil-N'-(β-[N-metilmorfolino]etil)carbodiimida.

El agente de acoplamiento puede ir acompañado de un agente adicional como los conocidos por mejorar la selectividad o rendimiento extra o de tales reacciones de condensación, como N-hidroxibenzotriazol o N-hidroxisuccinimida.
30

El procedimiento de reticulación puede llevarse a cabo a cualquier temperatura razonable y dejarse durante cualquier periodo de tiempo necesario para completar la reacción, mientras la reacción se lleve a cabo a una temperatura por debajo del punto de ebullición del disolvente(s) de reacción. En un método preferido, la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 15 y 60°C, preferiblemente 20 a 30°C. El tiempo de reacción está preferiblemente entre 0,1 y 50 horas y más preferiblemente entre 1 y 12 horas.
35

Alternativamente, la reticulación puede llevarse a cabo por deshidratación. El término deshidratación tal como se usa en este texto se refiere a una reacción química que implica la pérdida de agua de la molécula(s) de reacción. La deshidratación se lleva a cabo usando grupos sobre el óxido de grafeno. Tales grupos incluyen uniones éter que pueden formarse por deshidratación a una temperatura mayor de 120°C, o mayor de 130°C, o mayor de 150°C, usando un catalizador ácido. El procedimiento de reticulación requerirá de un disolvente con un punto de ebullición alto, mayor que la temperatura de la reacción. El punto de ebullición del disolvente puede ser mayor de 120°C, o mayor de 130°C, o mayor de 150°C.
40

Durante el curso de la reacción, el grafeno se reticula para formar una fase gel. Tal como se usa en este texto, el término "gel" se refiere a lo que los expertos en la técnica entienden por el término, y preferiblemente se refiere a una composición que retiene su forma durante el proceso de secado. La fase de gel está formada por una red continua de grafeno unido covalentemente en el disolvente. Bajo pequeñas deformaciones en cizalla la respuesta es predominantemente elástica en vez de viscosa; en experimentos reológicos de cizalla dinámica, en el punto de gel existe un punto de cruce característico de G' y $G''/\tan(n\pi/2)$ dado por la ecuación siguiente:
45

$$G'(\omega) = G''(\omega) / \tan(n\pi/2) = S_g \omega^n r(1-n) \cos(n\pi/2)$$

50 donde G' es el módulo de almacenamiento, G'' es el módulo de pérdidas, r es la función gamma, n es el exponente de relajación, S_g es la fuerza de gel y ω es la frecuencia. Usando los valores de G' en los puntos de cruce y la ecuación descrita anteriormente, se puede estimar el valor de S_g , característico del gel sintetizado (Gelation in Graphene/Polymer Composites, Liu C. et. al., *Polymer*, 44, 2003, 7529-7532). Al llevar a cabo el procedimiento de reticulación covalente en una fase gel, los grafenos resultantes pueden mantener su integridad estructural durante la eliminación del disolvente. Durante las etapas siguientes, es posible minimizar los efectos del menisco asociado con el secado de la fase líquida de modo que se puede evitar que los mesoporos en la estructura del gel colapsen, haciendo posible una red de grafeno reticulada que se selecciona entre un aerogel y un xerogel con alta porosidad y gran área superficial.
55

- 5 En el caso en el que la reticulación se lleva a cabo mediante una reacción directa entre los óxidos sobre la superficie del grafeno, solamente una pequeña proporción (aproximadamente 1-3%) de los óxidos superficiales reaccionan para formar las reticulaciones entre los grafenos. La red de grafeno reticulado obtenida de este modo, tendrá grupos óxidos sin reaccionar sobre la superficie de los grafenos. Estos grupos confieren hidrofiliidad (es decir tendencia a reaccionar con o disolverse en agua y otras sustancias polares) a la red de grafeno resultante que se selecciona entre un aerogel y un xerogel.
- 10 Sin embargo, en el caso en el que una superficie hidrófoba (una que repele el agua, y reacciona con o se disuelve en medios no polares o neutros) sea requerida sobre el grafeno, el método puede comprender además una etapa de bloqueo (capping en inglés) de los óxidos superficiales residuales sobre el óxido de grafeno antes de eliminar el disolvente. Preferiblemente, el bloqueo tiene lugar después de la etapa (b) del procedimiento y antes de la etapa (c).
- El término “bloqueo” según la presente invención se refiere a cualquier etapa que altera o transforma los óxidos superficiales en otras funciones. A este respecto, puede ser cualquier grupo funcional que sea capaz de reaccionar con el grupo óxido superficial como un metal, haloalcanos, haluros de ácido y similares.
- 15 En una realización preferida, los óxidos superficiales son bloqueados usando un grupo funcional hidrófobo. En una realización particularmente preferida, el grupo funcional hidrófobo se selecciona preferiblemente entre el grupo que consiste en haloalquilo, alquilo y siloxano, más preferiblemente haloalquilo C₁₋₁₂ y alquilo C₁₋₁₈, el más preferido un haloalquilo C₁₋₁₂ y más preferiblemente haloalquilo C₁₋₁₀. Preferiblemente el grupo funcional hidrófobo es un haloalquilo que contiene más de 1 átomo de flúor, preferiblemente 3 a 20 átomos de flúor, preferiblemente 8 a 16 átomos de flúor, más preferiblemente 10 a 14 átomos de flúor, por ejemplo 13 átomos de flúor. Preferiblemente el reactivo con el grupo bloqueante es un compuesto hidroxihaloalquilo, preferiblemente un compuesto hidroxihaloalquilo C₁₋₁₂, preferiblemente trifluoroetanol. Por hidrófobo, se entiende que el grupo confiere un mayor carácter hidrófobo al grafeno, reduciendo de este modo la tensión superficial del sólido.
- 20 Cuando se usa una molécula enlazadora para formar las reticulaciones, aunque solamente una pequeña proporción de la superficie del carbono está implicada en la reticulación, al contrario que las reacciones de condensación directas, la superficie restante se saturará rápidamente con el exceso de moléculas enlazadoras. Puesto que ambos lados están saturados, es poco probable que estas moléculas reticulen covalentemente durante el secado (dependiendo del reactivo), pero pueden muy bien ser relativamente polares y formar interacciones no covalentes no deseables que potencien el colapso. En este caso se podría usar una reacción adicional con un agente de bloqueo, tal como se ha descrito anteriormente, para disminuir la tensión superficial, en la que el grupo final hidrófobo reacciona con el extremo restante sin reaccionar del exceso de moléculas enlazadoras.
- 25 El gel de grafeno se forma usando moléculas enlazadoras que se unen directamente a la superficie del grafeno, sin usar grupos oxidados, usando químicas descritas anteriormente.
- Un método puede incluir el uso de una mezcla de grafeno u óxido de grafeno y una red de nanotubos de carbono que se selecciona entre un aerogel y xerogel, reticulados mediante una química compatible mutuamente tal como se ha descrito para los nanotubos (oxidados).
- 30 Un método puede incluir el uso de una mezcla de grafeno y una red de nanotubos de carbono que se selecciona entre un aerogel y xerogel, reticulados usando moléculas enlazadoras que se unen directamente con la superficie del grafeno y el nanotubo usando químicas descritas anteriormente.
- 35 En el método según la presente invención, se usa un disolvente que es compatible con el grafeno. A este respecto, el término “compatible” se refiere a cualquier disolvente en el cual el grafeno forma una solución o dispersión sustancialmente homogénea. Preferiblemente, el disolvente que es compatible con el grafeno donde este es miscible. Preferiblemente, el agente de acoplamiento es también sustancialmente soluble en el disolvente. En una realización preferida, el disolvente se selecciona entre dimetilformamida, benceno, diclorometano, clorobenceno, cloroformo, tolueno, xileno, dioxano, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, hexano, etilenglicol, 1-propanol, etanol, metanol, acetona, disolventes amida, y sus mezclas, siendo el más preferido dimetilformamida. Tal como se usa en este texto los disolventes amida se refieren a cualquier disolvente que contiene un grupo amida. Los disolventes amida incluyen N-metil-2-pirrolidona y ciclohexilpirrolidona.
- 40 El grafeno puede estar presente en el disolvente en cualquier concentración dada. Preferiblemente, el grafeno puede estar suficientemente concentrado para formar una red conectada continua a lo largo de toda la composición. Preferiblemente, esta concentración está por encima del umbral de percolación reológica para la dispersión de grafeno dada en el disolvente elegido. En una realización preferida, el grafeno está presente en el disolvente en una concentración de entre 0,01-30% en volumen, más preferiblemente 0,1-20% en volumen, más preferiblemente 1-5% en volumen.
- 45 En otro método preferido según la presente invención, la eliminación del disolvente se lleva a cabo por intercambio de disolvente con al menos un disolvente que tiene una tensión superficial menor que el disolvente inicial. La expresión “tensión superficial”, tal como se usa en este texto, se refiere a la fuerza atractiva en cualquier líquido ejercida por las moléculas por debajo de la superficie sobre aquellas de la interfase superficie/aire, fuerza que tiende
- 50
- 55

a impedir fluir a un líquido. Preferiblemente, la expresión “tensión superficial baja”, tal como se usa en este texto se refiere a líquidos que tienen una tensión superficial de menos de o igual a aproximadamente 30 mN/m medido a 25°C y presión atmosférica. Sin embargo, este valor puede ser más o menos, mientras que la tensión superficial tolerable crítica para evitar el colapso durante la etapa de secado dependerá de la red. En particular, cuando aumenta el espesor del grafeno, la densidad de reticulación, o el grado de hidrofobicidad, la necesidad de tensión superficial baja disminuye. También en principio, algunos geles de grafeno u óxidos de grafeno pueden secarse sin intercambio de disolvente y otros necesitarán tensiones superficiales muy bajas. Si una red particular requiere tal intercambio de disolvente dependerá de las propiedades individuales de los geles. A menor densidad, las redes de área superficial mayor tendrán propiedades más deseables pero tenderán a ser menos robustas por lo que necesitarán de intercambio de disolvente u otra técnica de secado controlada. En una realización particularmente preferida, el intercambio de disolvente se lleva a cabo usando acetona, seguido de hidrocarburo C₃-C₁₀, preferiblemente hexano.

El aerogel o xerogel, puede sintetizarse en presencia de uno o más agentes gelificantes para proporcionar una ayuda mayor al procedimiento de formación de gel. Estos agentes pueden incluir polímeros. Un polímero preferido es carboximetil-celulosa (CMC).

El aerogel o xerogel puede sintetizarse al proporcionar grafeno y CMC u otro polímero en agua u otro disolvente, y secar por congelación. El aerogel o xerogel puede sintetizarse al proporcionar grafeno oxidado y CMC u otro polímero en agua o el disolvente, y secar por congelación.

El aerogel o xerogel puede sintetizarse al proporcionar grafeno reticulado oxidado y CMC en agua, y secar por congelación.

El aerogel o xerogel puede sintetizarse al proporcionar grafeno y CMC u otro polímero en agua u otro disolvente llevando a cabo el intercambio de disolvente (preferiblemente usando agua-acetona-hexano) y secar a temperatura y presión ambiente.

El aerogel o xerogel puede sintetizarse al proporcionar grafeno oxidado y CMC u otro polímero en agua u otro disolvente llevando a cabo el intercambio de disolvente (preferiblemente usando agua-acetona-hexano) y secar a temperatura y presión ambiente.

El aerogel o xerogel puede sintetizarse al proporcionar grafeno reticulado oxidado y CMC u otro polímero en agua u otro disolvente llevando a cabo el intercambio de disolvente (preferiblemente usando agua-acetona-hexano) y secar a temperatura y presión ambiente.

El aerogel o xerogel puede sintetizarse al proporcionar grafeno reticulado oxidado en agua, y secar por congelación. El aerogel o xerogel puede sintetizarse al proporcionar grafeno reticulado oxidado en agua, llevando a cabo el intercambio de disolvente (preferiblemente usando agua-acetona-hexano) y secar a temperatura y presión ambiente.

La red de grafeno producida según la presente invención es preferiblemente un aerogel o un xerogel, más preferiblemente un aerogel.

Tal como se usa en este texto, el término “aerogel” se refiere a un material altamente poroso de baja densidad, que se prepara al formar un gel y luego eliminar el líquido del gel mientras se mantiene sustancialmente la estructura del gel. Preferiblemente, un “aerogel” según la presente invención comprende una red de grafeno en la que el intercambio de volumen al secar el gel es menos de 30%, preferiblemente menos de 20%, preferiblemente menos de 10%, preferiblemente menos de 5%. Los aerogeles tienen estructuras microporosas o mesoporosas de celda abierta. Típicamente, tienen tamaños de poro de menos de 1000 nm y áreas superficiales de más de 100 m² por gramo. Preferiblemente, tienen tamaños de poro de menos de 200 nm y áreas superficiales de más de 400 m² por gramo. Frecuentemente tienen bajas densidades, p.ej. de 500 mg/cm³ bajando hasta tan solo 1 mg/cm³, preferiblemente en el intervalo de 15 a 300 mg/cm³. Excepcionalmente, a diferencia de otros aerogeles existentes, aquellos producidos a partir de grafenos pueden tener densidades bajas, áreas superficiales altas, pero grandes tamaño de poro; en principio, el tamaño de poro puede acercarse a la escala de las longitudes de grafeno individuales que pueden alcanzar milímetros o incluso centímetros.

Preferiblemente, los aerogeles son materiales en los cuales el líquido ha sido eliminado del gel bajo condiciones supercríticas. En un método según la presente invención, la eliminación del disolvente puede llevarse a cabo mediante secado supercrítico o liofilización para formar un aerogel. El método más común de secado supercrítico implica la eliminación del disolvente con dióxido de carbono supercrítico, y este puede usarse en la presente invención.

En un método preferido según la presente invención, el procedimiento de secado se lleva a cabo preferiblemente a temperatura ambiente y/o presión ambiente. Este método es un procedimiento más versátil para fabricar un aerogel ya que no requiere CO₂ supercrítico, o un proceso de congelación-vacío. El aerogel puede obtenerse por simple secado del gel. El objetivo es evaporar el disolvente produciendo la mínima reducción de volumen cuando se obtiene el aerogel a partir del gel. La reticulación entre los grafenos y la funcionalización hidrófoba opcional de la superficie

del grafeno promueve este procedimiento. Además, proponemos un procedimiento de intercambio de un disolvente con otro disolvente con una tensión superficial más baja. La funcionalización durante la preparación del gel nos permite simplificar la etapa de secado posterior.

5 El término "xerogel" tal como se usa en este texto se refiere a un tipo de aerogel en el cual el intercambio de volumen en el secado del gel es mayor de aproximadamente 30%. En este caso, aunque el gel colapsa parcialmente durante el secado, la fuerte red covalente de grafenos limita el proceso, produciendo una estructura más útil, más porosa, menos densa, que la obtenida del secado de geles físicos y otras suspensiones de grafeno.

Los poros en los aerogeles de la presente invención están rellenos típicamente con aire. También pueden estar rellenos con otros gases deseados. Alternativamente, los gases pueden eliminarse del aerogel a vacío.

10 Los aerogeles preparados según la presente invención permiten al gel ser moldeado en capas predeterminadas, por ejemplo como partículas, para conseguir el tamaño de partícula y forma del aerogel final deseados. La idea es controlar la forma final al controlar la forma en la fase de gel. El presente método permite también la formación de un gran gel para formar un gran aerogel. De este modo, el gran aerogel puede romperse o por lo contrario procesarse en partículas del tamaño deseado. El aerogel puede formarse también en partículas como en perlas o pellet
15 (diámetros típicos en el intervalo de mm) que pueden usarse como un soporte para catalizador, o como películas/láminas para su uso como filtros.

Es deseable que la red de grafeno resultante contenga el menor número de impurezas posibles. Tales impurezas incluyen reactivos residuales (p.ej. agentes de acoplamiento), tensioactivos, aditivos, aglutinantes poliméricos y similares. Este término sin embargo, no engloba ningún grupo de modificación como especies fluoroalquilo que se han añadido deliberadamente posteriormente a la red de grafeno, y preferiblemente unidas covalentemente a la red. La presencia de estas impurezas puede conducir a un incremento en la densidad de las redes al igual que reduce la conductividad eléctrica y el área superficial del aerogel. En la invención actual, los agentes de acoplamiento de pequeñas moléculas en exceso o consumidas se eliminan fácilmente durante el procedimiento de intercambio de disolvente.

25 Ya que el método según la presente invención no requiere del uso de una cantidad sustancial de tales aditivos o reactivos que son frecuentemente difíciles de eliminar, se pueden obtener redes de grafeno que se seleccionan entre aerogeles y xerogeles con alta conductividad eléctrica, gran área superficial y baja densidad.

30 En una realización preferida, la cantidad total de impurezas presentes en el aerogel o xerogel producido por la presente invención es menos de 5% en peso, e incluso más preferiblemente menos de 1% en peso. Esta condición es particularmente así en el punto en el que el disolvente ha sido eliminado, y antes de cualquier modificación posterior de la red (aerogel o xerogel) requerida para producir un material final que tiene una utilidad específica.

35 Preferiblemente, cada grafeno usado en la presente invención tiene una conductividad eléctrica alta y permite un flujo de corriente a una densidad de corriente de más de 10 MA/cm², preferiblemente mayor de 100 MA/cm² o más. Por lo tanto se estima que una red de grafenos muestra una excelente conductividad eléctrica y densidad de corriente, comparada con los aerogeles de carbono existentes.

Además, los grafenos tienen unas características mecánicas intrínsecas deseables, incluidas gran resistencia, rigidez, y flexibilidad, a baja densidad. Estas propiedades hacen los grafenos deseables para muchas aplicaciones industriales, y confieren propiedades deseables a las redes de aerogel resultantes.

40 La forma del aerogel o xerogel puede controlarse al controlar la forma del recipiente usado durante la etapa de gelificación. La densidad del aerogel final puede controlarse al variar la fracción de volumen de grafeno en el gel inicial.

45 Se proporcionan catalizadores, soportes para catalizadores, paneles no reflectantes, absorbentes, materiales filtrantes, medios de adsorción de gas, medios de purificación de agua, sustratos para crecimiento celular y electrodos de dispositivos de diferenciación y electroquímicos que comprenden un red de grafeno que se selecciona entre un aerogel y un xerogel.

Aerogel/xerogel de grafeno u óxido de grafeno calentable

Un método para calentar un aerogel o xerogel de grafeno u óxido de grafeno comprende las etapas de: a) proporcionar un aerogel o xerogel de grafeno; y b) aplicarle una corriente eléctrica.

50 Se puede aplicar una corriente para modificar el calentamiento. Se puede aplicar una corriente de hasta 1A, o entre 3 y 500 mA, o entre 5 y 100 mA, o entre 6 y 18 mA.

Se puede aplicar cualquier voltaje para modificar el calentamiento. Se puede aplicar un voltaje de hasta 240 V, o entre 0,5 y 150 V, o entre 5 y 100 V, o entre 10 y 30 V.

ES 2 657 460 T3

Se puede conseguir una densidad de corriente de hasta 500 A/cm², o entre 0,1 mA/cm² y 100 A/cm², o entre 1 mA/cm² y 100 mA/cm², o entre 5 mA/cm² y 20 mA/cm².

Se pueden conseguir campos eléctricos de hasta 100 V/cm, o entre 0,001 y 20 V/cm, o entre 0,005 y 10 V/cm, o entre 0,1 y 1 V/cm.

- 5 La relación entre corriente, densidad de corriente, voltaje y campo eléctrico puede describirse usando las ecuaciones siguientes.

$$I=V/R; \quad R=\rho L/A; \quad \sigma=1/\rho; \quad J=\sigma E; \quad \text{y} \quad E=-V/d$$

donde

- 10 I =Corriente / A; V = Voltaje / V; J =Densidad de corriente / A/cm²; R =Resistencia / Ohms; ρ =Resistividad / Ohm; σ =Conductividad eléctrica / S/m; E =Campo eléctrico / V/m; d =distancia que separa los electrodos / m; L =longitud / m; A =área transversal perpendicular al flujo de corriente / m.

La distancia que separa los electrodos puede estar entre 0,1 cm y 50 cm, o entre 1 cm y 20 cm, o entre 2 cm y 10 cm.

- 15 El área superficial del electrodo de los electrodos puede estar entre 0,5 cm² y 100 cm², o entre 1 cm² y 50 cm², o entre 2 cm² y 10 cm². Los electrodos pueden ser láminas, películas, barras, hilos, revestimientos, u otra morfología de conductor metálico adecuado para la aplicación y geometría del aerogel requeridas. Durante la fabricación, el aerogel puede ser gelificado alrededor o contra los electrodos (que debe ser poroso para ayudar al entrelazado mecánico).

- 20 Alternativamente, los electrodos pueden ser presionados contra o insertados en el aerogel después de la fabricación. Se prefieren materiales de electrodos inertes, tal como metales nobles o carbonos conductores.

El campo eléctrico puede calcularse luego usando la ecuación siguiente:

$$E= -V/d$$

- 25 La potencia requerida para producir un efecto de calentamiento específico puede calibrarse como sigue. El voltaje puede medirse usando una alimentación de potencia convencional y se puede usar un amperímetro convencional para medir la corriente a cada temperatura.

Los aerogeles y xerogeles producidos pueden calentarse en una atmósfera inerte a una temperatura de hasta 3273 K, o entre 373 K y 1273 K, o entre 473 K y 773 K. Si los aerogeles o xerogeles se calientan en aire, se pueden calentar a una temperatura de hasta 873 K, o entre 373 K y 823 K, o entre 423 K y 773 K, o entre 473 K y 723 K.

- 30 El calentamiento de los aerogeles o xerogeles de grafeno por encima de aproximadamente 773 K en atmósfera inerte (p.ej. por calentamiento eléctrico) carbonizaría cualquier estructura polimérica, formando una unión carbonada más estable en los enlaces. Por encima de aproximadamente 2073 K, el grafeno puede grafitizarse y fusionarse junto para formar una estructura inherentemente continua y robusta con un alto grado de grafitización.

El calentamiento de los aerogeles o xerogeles puede llevarse a cabo mediante ciclos entre dos o más temperaturas. Los ciclos pueden llevarse a cabo entre 100°C y 1000°C, o entre 200°C y 600°C, o entre 300°C y 400°C.

- 35 Los aerogeles y xerogeles de grafeno proporcionan una alta conductividad eléctrica y térmica, para generar una red de área superficial alta y robusta que puede ser calentada eléctricamente. Al procesar un aerogel o xerogel de grafeno en una forma deseada, se obtiene una red homogénea conectada continuamente, a través de la cual la corriente puede fluir. Debido al calentamiento de Joule entre las ramas de la red, la temperatura local sube, por calentamiento interno. La necesidad de una difusión térmica se minimiza y cualquier variación local en la temperatura es reducida por la conductividad térmica alta del grafeno. Además, el grafeno es estable a altas temperaturas, (al menos 500°C incluso bajo condiciones de oxidación, y temperaturas mucho mayores en atmósferas inertes). La temperatura en la red puede ajustarse rápidamente al variar la corriente o voltaje aplicado para variar inmediatamente el efecto de calentamiento de Joule local. Además, los aerogeles y xerogeles de grafeno tienen una capacidad de calentamiento baja, lo que ayuda a reducir el tiempo de respuesta.

- 45 La temperatura puede monitorizarse mediante uno o más termopar(es) externo(s) localizados en el aerogel o xerogel, o incorporarlos durante la fabricación, o por pirometría óptica.

La propia resistencia medida del aerogel o xerogel puede usarse como un indicador de la temperatura.

- 50 El aerogel o xerogel calentable puede usarse en una geometría de flujo continuo, donde el gas o el líquido pasa a través de los poros en la estructura, poniéndose en contacto con la superficie del grafeno (u, opcionalmente, material adicional soportado sobre el grafeno) y de este modo también puede ser calentado a la temperatura deseada.

El aerogel o xerogel de grafeno puede usarse como un calentador; el área superficial muy alta, la temperatura bien definida, y la porosidad/flujo homogénea hacen de él un calentador de líquido o gas particularmente eficaz.

5 La resistencia a cada temperatura puede calcularse a partir de los valores de la corriente y el voltaje. La temperatura puede medirse usando un pirómetro óptico, un termopar incorporado, u otros métodos conocidos en la técnica. El resultado será una relación de calibración entre la resistencia y temperatura del aerogel o xerogel; esta dependencia variará con la geometría del dispositivo y la densidad del aerogel o xerogel. En la práctica, la resistencia puede usarse luego para determinar la temperatura, y además proporcionar un control apropiado de respuesta. De esta manera, el calentamiento requerido puede predeterminarse para un aerogel o xerogel dado, al ajustar la corriente/voltaje aplicados en consecuencia.

10 El medio calentado puede comprender además moléculas que experimentan una transición química a la temperatura dentro de la red, opcionalmente catalizada por la propia superficie del grafeno, o catalizadores soportados. La superficie del grafeno puro y sus defectos pueden actuar como catalizadores, o la superficie puede funcionalizarse con catalizadores moleculares, y otras nanopartículas, mediante métodos conocidos en la técnica.

15 La superficie del grafeno (o modificaciones) pueden actuar como un adsorbente/filtro para purificar una corriente gas/líquido, o para almacenarlo (una fracción). Posteriormente, el calentamiento del aerogel o xerogel de grafeno regenerará el adsorbente por descomposición o desorción de las especies atrapadas. El aerogel o xerogel de grafeno calentable proporciona ventajas como un calentamiento rápido y homogéneo, ciclos rápidos, emisión rápida de las especies almacenadas, y degradación térmica mínima. Además, el control de la temperatura exacta permite el fraccionamiento de las especies adsorbidas por tipo.

20 El aerogel o xerogel de grafeno calentable puede usarse como un medio para modificar la propia red, al estimular localmente una reacción sintética dependiente de la temperatura sobre la superficie del carbono. Algunos ejemplos incluyen reacciones sin disolvente para la modificación química de las superficies de grafeno (funcionalización de grafeno) por reacción térmica con un vapor adecuado y la nucleación, precipitación, o polimerización de un material sobre el grafeno.

25 Tales aproximaciones representan una aproximación para crear redes calentables eléctricamente modificadas para aplicaciones específicas, como una alternativa más controlada a aproximaciones más convencionales, tal como humedad incipiente, precipitación o deposición electroquímica. Proporcionan un medio para añadir componentes funcionales (como (electro)catalizadores, adsorbentes, componentes de electrodos, etc), al igual que fortalecer la red y ajustar sus características físicas.

30 Descripción detallada de la invención

General

El término “comprende” abarca “incluido” al igual que “consiste en” p.ej. una composición “comprende” X puede consistir exclusivamente en X o puede incluir algo adicional p.ej. X+Y.

El término “aproximadamente” en relación con un valor numérico x significa, por ejemplo, x+10%.

35 La palabra “sustancialmente” no excluye “completamente” p.ej. una composición que está “sustancialmente libre” de Y puede estar completamente libre de Y. Cuando sea necesario, la palabra “sustancialmente” puede omitirse de la definición de la invención.

40 Tal como se usa en este texto, el término “alquilo” se refiere a un radical hidrocarbonado monovalente saturado lineal o ramificado, que tiene el número de carbonos indicados. Mediante ejemplos no limitantes, los grupos alquilo adecuados incluyen propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, y similares.

Tal como se usa en este texto, la expresión “monocapa de grafeno” significa una lámina única de grafeno.

Tal como se usa en este texto, el término “grafeno” significa preferiblemente grafeno compuesto de 10 o menos capas atómicas de monocapas de grafeno, preferiblemente menos de 5 capas, preferiblemente una capa.

45 Tal como se usa en este texto, la expresión “monocapa de óxido de grafeno” significa una lámina única de grafeno con uno o más grupos óxido presentes sobre la superficie del grafeno.

Tal como se usa en este texto, la expresión “óxido de grafeno” significa grafito compuesto de 10 o menos capas atómicas de monocapas de grafeno, o menos de 5 capas, o una capa, al menos una de ellas contiene uno o más grupos óxidos presentes sobre su superficie.

50 La expresión “óxido de grafeno” tal como se usa en este texto se refiere a cualquier grafeno con uno o más grupos óxidos presentes sobre la superficie del grafeno. Los “grupos óxido” se seleccionan entre el grupo que consiste en quinonas, cetonas, lactonas, pironas, ácidos carboxílicos, carboxilatos, hidróxidos y grupos hidroxilos, y grupos derivables de ellos vía oxidación, y mezclas de dos o más de ellos.

Una monocapa de grafeno tiene una estructura que es una lámina plana de un átomo de espesor de átomos de carbono sp^2 unidos.

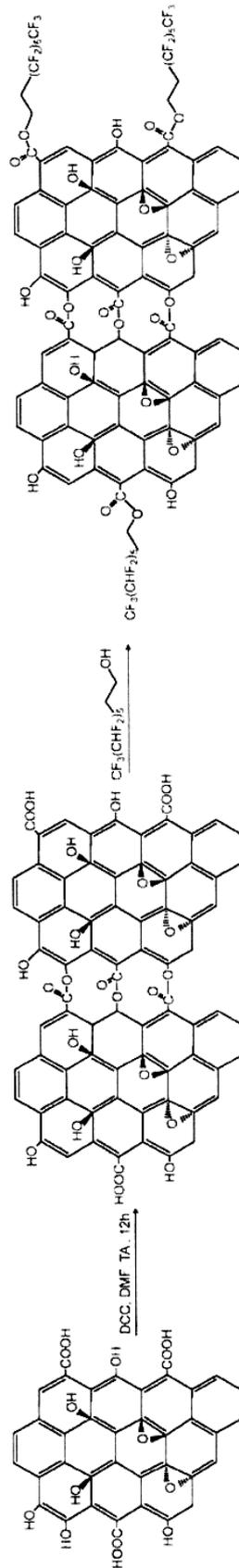
Según la invención, los anchos típicos de una escama de grafeno están preferiblemente dentro del intervalo de 50 nm-100 μm , preferiblemente 100 nm a 10 μm .

5 Ejemplos de la presente invención

Los ejemplos siguientes de la presente invención son meramente ejemplificantes y no deberán verse como limitantes del alcance de la invención.

Ejemplo comparativo 1

Se produce un aerogel según el esquema de reacción 1:



Esquema de reacción 1

Reticulación del óxido de grafeno (gelificación)

5 Se colocaron 400 mg de óxido de grafeno (Nanoinnova Technologies, L. T. D.) bajo nitrógeno en un matraz rectangular de 10 ml sellado con un septum. Se inyectó 1 mL de dimetilformamida anhidra (99,8% Sigma-Aldrich) usando una jeringa y la mezcla se sonicó durante 1 minuto (baño de ultrasonidos Grant XUB5, 22,2 W/l) con el fin de obtener una suspensión de grafeno en dimetilformamida homogénea). A esto, se añadieron 688 mg (10% molar del carbono) de 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC, Fluka) para catalizar la reacción de esterificación entre los alcoholes y grupos ácido del óxido de grafeno. Después de 12 horas la fase negra presumiblemente compuesta por grafenos-grafenos reticulados era altamente viscosa y no se deformó incluso cuando se dio la vuelta al matraz. La fracción de volumen del grafeno en el gel se estimó que era 15%.

Preparación de gel de grafeno hidrófobo

15 Con el fin de evitar el colapso del gel durante el secado del disolvente, el ángulo de contacto entre el disolvente y los grafenos se aumentó al introducir grupos funcionales hidrófobos sobre la superficie del grafeno. Esta hidrofobicidad se consiguió mediante una esterificación adicional con un alcohol fluorado; específicamente, se añadió 0,8 ml (33% molar del carbono) de 2,2,2-trifluoroetanol (ReagentPlus, $\geq 99\%$ Sigma-Aldrich) al gel. Después de 12 horas se retiró el sobrenadante. Con el fin de lavar la muestra, se añadieron 2 ml de dimetilformamida al gel y después de 5 minutos se retiró el sobrenadante. La etapa de lavado se repitió hasta 3 veces.

Intercambio del fluido del poro con un disolvente elegido

20 El objetivo en este caso es intercambiar el fluido del poro con el n-hexano más hidrófobo para reducir la tensión superficial efectiva durante el secado del gel. Ya que la dimetilformamida y el n-hexano son inmiscibles, se usó acetona como un agente de intercambio intermedio ya que es completamente soluble en ambos líquidos. Se llevó a cabo el intercambio de disolvente de la dimetilformamida que rellena el poro con acetona y posteriormente, de acetona con hexano. Para este propósito se añadieron 2 ml del disolvente al gel y después de 5 minutos se retiró el sobrenadante. Se repitió el mismo procedimiento 3 veces con cada disolvente. La muestra se secó a temperatura ambiente para obtener el aerogel de óxido de grafeno resultante.

Productos

30 La forma del aerogel puede modularse al controlar la forma del recipiente durante la etapa de gelificación. La densidad del aerogel final puede modularse al variar la fracción de volumen de grafenos en el gel. Por ejemplo, entre al menos el valor del 15% en volumen descrito en el ejemplo específico y el límite de percolación de estos grafenos reticulados específicos en dimetilformamida (estimado ser aproximadamente 1% en volumen).

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un aerogel o xerogel que comprende grafeno, que comprende las etapas de:
 - a) dispersar grafeno en un disolvente compatible con él;
 - 5 b) reticular dicho grafeno con una molécula enlazadora que comprende al menos dos sitios funcionales capaces de reaccionar con la superficie de dicho grafeno para formar una red de gel reticulada covalentemente,

10 donde dicha reticulación se lleva a cabo directamente sobre la superficie del grafeno prístino con una molécula seleccionada entre el grupo que consiste en sales de bis(diazonio) y moléculas multifuncionales adecuadas para cicloadiciones 1,3-dipolares o condensaciones de Bingel, o por reducción de los grafenos seguida de la reacción de los grafenos con una molécula reticulante electrofílica; y
 - c) eliminar dicho disolvente para producir un aerogel o xerogel que comprende la red de gel reticulada covalentemente con un contenido de disolvente de menos de 10%.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, que además comprende la etapa de bloqueo de grupos funcionales residuales de los grafenos antes de la eliminación del disolvente, preferiblemente donde dichos grupos funcionales residuales están bloqueados usando un grupo funcional hidrófobo, más preferiblemente donde dicho grupo funcional hidrófobo se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo, haloalquilo, siloxano y sus mezclas.
- 20 3. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho disolvente se selecciona entre grupo que consiste en dimetilformamida, benceno, dichlorometano, clorobenceno, diclorobenceno, cloroformo, tolueno, xileno, dioxano, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, disolventes amida y sus mezclas.
- 25 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha eliminación de disolvente se lleva a cabo por intercambio de disolvente con al menos un disolvente que tiene una tensión superficial menor que el disolvente usado en la etapa (a), preferiblemente donde dicho intercambio de disolvente se lleva a cabo usando acetona, seguido de hidrocarburo C₃-C₁₀, siloxano o hidrocarburo C₃-C₁₀ fluorado.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha eliminación de disolvente se lleva a cabo mediante una técnica seleccionada entre el grupo que consiste en secado supercrítico, liofilización, secado a temperatura ambiente y presión ambiente, para formar un aerogel.
- 30 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dichos grafenos están presentes en el disolvente a una concentración de entre 0,01-30% en volumen, preferiblemente 0,1-20% en volumen, preferiblemente 1-5% en volumen.