(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 681 960**

(21) Número de solicitud: 201890023

(51) Int. CI.:

C01B 32/20 (2007.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A2

(22) Fecha de presentación:

13.10.2016

(30) Prioridad:

13.10.2015 GB 1518105

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

17.09.2018

(71) Solicitantes:

THOMAS SWAN & CO.LTD (100.0%)
Rotary Way
DH8 7ND Consett GB

(72) Inventor/es:

LADISLAUS, Paul;
GLASGOW, Lee y
MCHALE, Ronan

(74) Agente/Representante:

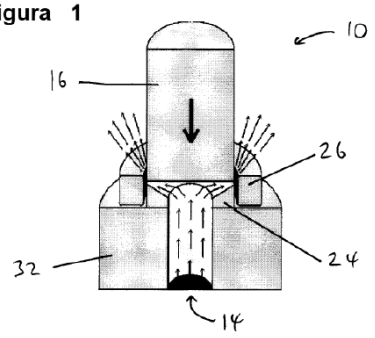
MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

(54) Título: **Aparato y procedimiento para la producción a granel de materiales de dos dimensiones atómicamente delgados incluyendo grafeno**

(57) Resumen:

Aparato para la producción de grafeno y materiales laminares a escala atómica similar mediante la deslaminación de material laminado a granel, tal como grafito; el aparato comprende una bomba principal para bombear un fluido que comprende una suspensión sólida de partículas del material laminar voluminoso, a una presión superior a 1 MPa, hacia los componentes de núcleo (10) que comprende un conducto de fluido (12), donde el conducto de fluido dirige el fluido contra un cabezal de impacto (16); el cabezal de impacto y el conducto están colocados de manera que se produce un espacio anular (202) de entre 500µm y 1µm entre un extremo del conducto y el cabezal de impacto, y un reborde para el cabezal de impacto (26) que extiende la zona en la que está el fluido restringido antes de salir de los componentes centrales. La presente invención describe un aparato para la producción de grafeno y materiales laminares a escala atómica similar mediante la deslaminación de un material laminar en masa, tal como grafito. El aparato comprende una bomba que dirige el fluido hacia un cabezal de impacto y a través de un espacio anular de entre 500 µm y 1µm. Esto ocasiona fuerzas diferenciales de cizalladura, haciendo que el material a granel se divida en hojas laminares.

Figura 1



ES 2 681 960 A2

DESCRIPCIÓN

Aparato y procedimiento para la producción a granel de materiales de dos dimensiones atómicamente delgados incluyendo grafeno

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para producir materiales de dos dimensiones atómicamente delgados o finos, por ejemplo, el grafeno. En particular, la invención se refiere a un proceso simple y escalable para producir materiales bidimensionales no oxidados, libres de defectos, y de alta calidad por ejemplo grafeno, en cantidades comercialmente útiles. Un material de este tipo tendrá aplicaciones en compuestos, revestimientos, dispositivos electrónicos y de gestión térmica en los que las propiedades de conductividad eléctrica, conductividad térmica, y la resistencia mecánica y de barrera son de suma importancia.

Antecedentes de la Invención

El grafeno es un alótropo bidimensional de carbono, consistente en láminas de unos pocos átomos de espesor en una estructura hexagonal. Los análogos de este material pueden incluir otros químicos que incluyen nitruro de boro y disulfuro de molibdeno.

El grafito, es un mineral ampliamente utilizado y es efectivamente una forma cristalina de grafeno, en las que las capas de grafeno están unidas entre sí por fuerzas o interacciones de Van der Waals. El grafeno ha atraído un considerable interés desde su descubrimiento como material aislable en 2004. Las nuevas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del material sugieren un número de usos. El grafeno se puede producir en un laboratorio a una escala suficiente para su análisis experimental, pero su producción en cantidades comerciales todavía se encuentra en una etapa de desarrollo. Se espera que otras estructuras de una sola capa tales como el nitruro de boro muestren propiedades similarmente interesantes en el campo de la nanotecnología.

Un estudio sobre este tipo de tecnología ha sido recopilado por Min-Yi y Zhiang-Shen y su publicación titulada como *"A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene"* (Estudio sobre la exfoliación mecánica para la producción escalable de grafeno), en Journal of Materials Chemistry, A,2015,3, 11700, el cual proporciona un panorama del estado de la técnica con respecto A la producción de grafeno.

Las técnicas de fondo-up, tales como deposición de vapor químico y crecimiento epitaxial, pueden producir grafeno de alta calidad con un pequeño número de defectos. El grafeno resultante es un buen candidato para dispositivos electrónicos. Sin embargo, estas técnicas de crecimiento de un grosor de película delgada tienen el defecto de ser complejas y producidas en una escala limitada y por lo tanto su producción resulta costosa, no pudiendo cumplir con los requisitos de producir grafeno en cantidades industrialmente relevantes.

La producción a gran escala de grafeno a bajo coste, se ha demostrado utilizando técnicas superiores, por lo que el grafeno se produce a través de la exfoliación directa de grafito, a veces suspendido en una fase líquida. El material de partida para esto es grafito tridimensional, que se separa por medios mecánicos y/o químicos para revelar láminas de grafeno a unos pocos átomos de espesor.

La técnica original utilizada por los descubridores de grafeno, el procedimiento *"Scotch Tape"* (o "cinta scotch") que puede utilizarse para preparar escamas de grafeno de alta calidad y de gran superficie. Esta técnica utiliza cinta adhesiva para extraer capas sucesivas de una muestra de grafito. Con base en las muestras de grafeno preparadas por este procedimiento, se han descubierto muchas propiedades sobresalientes del grafeno. Sin embargo, este procedimiento es extremadamente laborioso y consume mucho tiempo. Se limita a la investigación de laboratorio y parece ser inviable para su producción a escala industrial.

La técnica de molino de tres rodillos es un procedimiento para escalar el procedimiento de Scotch Tape, utilizando cloruro de polivinilo (PVC por sus siglas en inglés de *polyvinyl chloride*) disuelto en dioctilftalato (DOP por sus siglas en inglés de *dioctylphthalate*) como adhesivo sobre los rodillos móviles que pueden proporcionar una exfoliación continua. A pesar de que la técnica de laminación con un aparato laminador de tres rodillos es una técnica industrial conocida, la eliminación completa de PVC

residual y DOP para obtener grafeno no es fácil y conlleva una complejidad adicional.

El grupo del profesor Jonaque Coleman en el Trinity College de Dublín ha desarrollado la producción de grafeno de alto rendimiento por medio de la exfoliación de grafito en fase líquida asistida por ultrasonido en 2008. Partiendo de polvo de grafito dispersado en disolventes orgánicos específicos, seguido de sonicación y centrifugación, el grupo obtuvo una dispersión de grafeno. Este procedimiento de producción de grafeno es capaz de escalarse pero un inconveniente es la concentración de grafeno extremadamente baja (alrededor de 0,01 mg/ml) de la suspensión producida, que no es necesariamente adecuada para su producción a granel.

Adicionalmente, los procesadores ultrasónicos sólo pueden lograr la alta densidad de potencia requerida en pequeños volúmenes, de manera que es difícil ampliar este proceso para conseguir cualquier una economía de escala. Se puede encontrar una descripción relevante en el documento WO2013/010211A1.

Técnicas de cizalladura.

Como es bien sabido, las capas de grafito tienen una baja resistencia a la fuerza de cizalladura lo que hace que el grafito sea un lubricante útil. Esta propiedad se ha explotado en un número de técnicas que aplican fuerza de cizalladura para exfoliar grafeno a partir de grafito.

El molino de bolas, es una técnica común en la industria del polvo, ya que es un procedimiento que genera fuerza de cizalladura. Un efecto secundario son las colisiones o impactos verticales de las bolas durante la acción de giro que pueden fragmentar las escamas de grafeno en otras más pequeñas, y a veces incluso destruir la naturaleza cristalina de las estructuras.

Se han intentado varias mejoras a la técnica del molino de bolas, como por ejemplo el molino de bolas en húmedo con la adición de disolventes, pero estas técnicas aún requieren un tiempo de procesamiento muy largo (alrededor de 30 horas) y producen un sinnúmero de defectos incluso siendo una técnica adecuada para su producción a un volumen y escala nivel. Se puede encontrar una descripción relevante en el documento WO 2012117251 Al.

Algunas técnicas de producción con fuerza de cizalladura han utilizado una etapa de intercalación de iones antes de aplicar la fuerza de corte para debilitar las uniones entre capas. Esto reduce la energía requerida para exfoliar el grafito en grafeno, pero el grafeno resultante puede contaminarse con iones residuales contaminando el producto terminado, y el proceso requiere tiempo y costes adicionales que reducen la aplicación industrial de esta técnica.

Más recientemente han surgido procedimientos para la exfoliación de grafito basados en la dinámica de fluidos. Estos procedimientos se basan en el mezclado de grafito en forma de polvo o de escamas con un fluido para formar una suspensión, el fluido puede ser sometido entonces a fuerzas turbulentas o viscosas que aplican fuerza de cizalladura a las partículas suspendidas.

Habitualmente el fluido es un líquido del tipo utilizado a menudo como disolvente y puede incluir una mezcla tensioactiva adaptada a la eliminación del disolvente del producto terminado.

Un procedimiento para generar las fuerzas de corte con alta cizalladura, es por ejemplo un mezclador giratorio. Se ha demostrado la exfoliación de grafeno utilizando un mezclador de cocina para crear fuerzas de cizalladura sobre partículas de grafito en suspensión. Este proceso ha sido aumentado utilizando mezcladores comerciales de alto cizallamiento que comprenden palas giratorias que pasan en estrecha proximidad a una rejilla de apertura para producir alto cizallamiento. Las partículas de grafito experimentan una fuerza de cizalladura aplicada por el fluido debido a la diferencia de velocidad de las palas mezcladoras y de la rejilla de cizalladura estática. Se puede encontrar una descripción relevante en los documentos WO2012/028724A1 y WO 2014/140324 A1.

Un procedimiento adicional consiste en el uso de un homogeneizador de alta presión con un microfluidímetro. El microfluidímetro en este caso consiste en un canal con una dimensión a microescala, definida alrededor de 75 µm. El fluido es forzado a través del canal desde una entrada hasta una salida utilizando alta presión. Debido a la estrecha dimensión del canal, existe una alta fuerza de cizalladura generada por la fricción viscosa entre las paredes y el flujo de masa que conduce a la deslaminación del grafito. Este procedimiento requiere presiones muy altas y el grafito de partida tiene que haber

sido triturado en rangos de tamaños de micras. Se puede encontrar una descripción relevante en el documento WO2015/099457.

Existe la necesidad de un procedimiento de producción de grafeno con el que se pueda producir grafeno utilizando menos energía, que puede escalarse hasta conseguir alta velocidad de producción sin la pérdida de calidad del producto acabado.

Descripción detallada de la invención (definición de la invención)

La presente invención busca superar los problemas de las técnicas anteriores para proporcionar un procedimiento de producción para grafeno que sea rápido, en cantidades escalables a nivel industrial y con eficiencia energética.

La presente invención en sus diversos aspectos se expone en las reivindicaciones siguientes.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un aparato para la producción de grafeno y materiales laminares de escala atómica similares mediante la deslaminación de un material laminar a granel, tal como grafito; el aparato comprende:

un bomba principal adecuada para bombear un fluido que puede ser una suspensión sólida de partículas del material laminar a granel, a una presión mayor de IMPa, hacia y en comunicación fluida con componentes de núcleo, comprendiendo los componentes de núcleo:

un conducto de fluido que tiene un eje principal adecuado para transportar dicho fluido, en el que el conducto de fluido está dispuesto para dirigir el fluido desde dicho conducto contra un cabezal de impacto que tiene una cara perpendicular o predominantemente perpendicular hacia el eje principal; el cabezal de impacto y el conducto están dispuestos de manera que se consigue un espacio anular de entre 500 µm y 1 µm entre un extremo del conducto próximo al cabezal de impacto y el cabezal de impacto en el que el espacio forma una zona continua que rodea el extremo del conducto y que es sustancialmente coplanar con el cabezal de impacto; y un reborde para el cabezal de impacto (26) que extiende la zona en la que el fluido está restringido antes de salir de los componentes de

núcleo.

Preferentemente, las partículas sólidas son partículas de grafito, nitruro de boro hexagonal o disulfuro de molibdeno. Más preferiblemente, las partículas sólidas son grafito.

El fluido puede ser una suspensión de partículas en el intervalo de tamaño de partículas de 1 µm a 1000 µm.

Se ha encontrado que este aparato permite la deslaminación de grafito y materiales laminares similares a presiones y niveles de energía por debajo de los requeridos por un microfluidor. Esto tiene la ventaja adicional de que reduce la acumulación de calor en el proceso.

En una disposición (sustancialmente) perpendicular y dentro de una banda estrecha de movimiento asistido neumáticamente, la separación anular es altamente beneficiosa para proporcionar un producto consistente. Por lo tanto, sustancialmente perpendicular abarca por lo menos una desviación de 10°, preferentemente no más de 1°, de manera más preferible no más de 0,1° Tal desviación o desplazamiento puede lograrse mediante un cono para proporcionar una cara de impacto simétrica del cabezal de impacto.

En procesos de deslaminación, la alta temperatura es beneficiosa así como por ejemplo, la energía cinética adicional, para separar (exfoliar) una lámina de material, tal como se reduce grafeno.

Sorprendentemente se ha encontrado que la eficiencia de producción es inversamente proporcional a la temperatura. El aparato de la presente invención, tal y como se describe anteriormente, comprende, por lo tanto, de preferencia:

un enfriador / refrigerador en comunicación fluida con el conducto de fluido y la bomba, estando configurado el enfriador / refrigerador para reducir la temperatura del fluido, preferiblemente a una temperatura inferior a 10°C. Esto es particularmente ventajoso cuando se utiliza un material quebradizo al impacto de cabezal, tal como diamante, nitruro de silicio, carburo de silicio, o nitruro de boro cúbico a medida que se puede reducir el agrietamiento y la fragmentación.

Se ha encontrado que el enfriamiento superficial más eficiente del cabezal de impacto se obtiene utilizando una cara del cabezal de impacto de diamante, lo que parece desplazar la fragilidad de este material si se enfría activamente de esta manera. El material que comprende el cabezal de impacto está preferentemente presente como una cara de impacto para minimizar el gradiente de temperatura frontal-posterior a través del material quebradizo y así reducir el agrietamiento y la fragmentación. El más resistente al agrietamiento sin enfriamiento es nitruro de boro cúbico.

Para conseguir un máximo rendimiento se ha determinado que el enfriador / refrigerador se suministra preferiblemente mediante una segunda bomba, a presión baja, en comunicación de fluido con una entrada al enfriador / refrigerador, y la salida del enfriador / refrigerador está en comunicación de fluido con la bomba principal de manera que el sistema está configurado de forma que la suspensión que va a ser procesada se lleva primero a la segunda bomba, pasando a través del enfriador / refrigerador y hacia afuera de la bomba principal antes de pasar a través del conducto para impactar sobre el cabezal de impacto antes de pasar a través de annulus. Para la presente solicitud, se considera que los términos enfriador y refrigerador son sinónimos.

Si bien se ha determinado que el aparato descrito anteriormente es eficiente y es capaz de producir hasta un 8% de deslaminación, tal como la del grafito para producir grafeno en una sola pasada de fluido a través del aparato, también se ha encontrado ventajoso reciclar dicho fluido. En este caso se ha determinado particularmente ventajoso reciclar de nuevo el fluido hacia la entrada del enfriador / refrigerador, opcionalmente por medio de la segunda bomba.

Tal como se mencionó anteriormente, las bajas temperaturas son ventajosas. Sin embargo, en términos de producción a gran escala hemos determinado que el intervalo de temperatura óptimo para mantener el fluido es de 30°C a 80°C, ya que esto otorga un equilibrio entre el rendimiento de exfoliación por pase y la eficiencia de recirculación. El intervalo de temperatura más preferiblemente es de 35°C a 50°C. Lo anterior ha determinado que da una producción óptima de grafito en recirculación.

Se ha encontrado preferible el intervalo de temperatura de 30°C a 80°C para los materiales más duros para pero más quebradizos para el cabezal de impacto de nitruro de silicio, carburo de silicio, nitruro de boro cúbico y diamante dado que otorga una

reducción al agrietamiento y astillado del cabezal de impacto. Para reducir aún más el riesgo de agrietamiento y astillado, este modo de operación puede ser precedido por la recirculación de fluido a baja presión (por ejemplo utilizando intervalos de fluido más grandes y una menor velocidad de flujo) hasta que el fluido entra en forma homogénea al intervalo de temperatura especificado. El cabezal más resistente al astillado y agrietamiento, y por lo tanto más preferido es el nitruro de boro cúbico. También se prefiere el diamante debido a su alta conductividad térmica.

El líquido en el que se suspende el material laminar es preferentemente agua. Se prefiere el agua debido a su alta capacidad térmica específica que permite que el proceso funcione mejor en el intervalo de temperatura de 30°C a 80°C. Este intervalo de temperatura se ha encontrado preferible para los materiales del cabezal de impacto más duros pero más quebradizos, nitruro de silicio, carburo de silicio, nitruro de boro cúbico y diamante a medida que da lugar a una reducción en el agrietamiento y astillado del cabezal de impacto. Para reducir adicionalmente el riesgo de agrietamiento y astillado, este modo de operación puede ser precedido por la recirculación de fluido a baja presión por ejemplo utilizando intervalos de fluido más grandes y una menor velocidad de flujo) hasta que el fluido entra en forma homogénea al intervalo de temperatura especificado. El cabezal más resistente al astillado y agrietamiento y, por lo tanto, preferido es nitruro de boro cúbico.

También se prefiere el diamante debido a su alta conductividad térmica. El sub intervalo de 35°C a 50°C es el más óptimo en términos de equilibrio de la longevidad del cabezal de impacto cuando se hace de los materiales quebradizos mencionados, así como de calidad y rendimiento de producto consistente. El enfriamiento a menos de 10°C es prohibitivo para la producción a gran escala.

El cabezal de impacto puede comprender materiales habituales en la ingeniería, tales como el acero. Esto no es sorprendente ya que las descripciones de la técnica anterior utilizan aparatos de acero o de acero inoxidable dado que el grafito y el grafeno son buenos lubricantes. En particular, el grafito tiene una dureza (*Mohs*) de 1 a 2 y una dureza (*Vickers*) de VHN10=7-11 kg/mm^2, esto en comparación con un acero convencional de dureza (*Mohs*) 4 a 4,5 y para aceros de alta velocidad VHN10= 7-11 kg/mm^2.

Sin embargo, hemos encontrado sorprendentemente que los materiales del cabezal de

impacto más duros proporcionan un rendimiento potencialmente mayor. Dado que no es deseable mantenerse limitados por la teoría, se cree que la elasticidad del cabezal de impacto es menor para los materiales más duros y por lo tanto la exfoliación se hace más eficiente. Sin embargo, el cromo con una dureza (*Mohs*) de 8,5 no es necesariamente mejor que el acero (el en cual el desgaste y la abrasión con grafito de calidad no ha sido un problema) en tanto que se prefieren los del grupo de carburo de tungsteno, zirconia, nitruro de silicio, alúmina, carburo de silicio, nitruro de boro cúbico o wurtzite y diamante. En particular, el diamante es el más preferido, particularmente cuando el aparato se utiliza para la producción de grafeno.

Dado que no se desea estar limitados por la teoría, parecería que la energía de interacción entre materiales de diamante y de grafito, siendo ambos por supuesto del carbono, es la más baja pero la diferencia entre la estructura cristalina del diamante y de grafito da lugar a la dureza necesaria. Además, el nitruro de boro cúbico es el material del cabezal de impacto efectivo para deslaminar nitruro de boro hexagonal, y de nuevo debido a la similitud en la energía superficial de los materiales. Un enfoque más cercano sobre los materiales posiblemente da una transferencia de fuerza más alta y por lo tanto mejores rendimientos de deslaminación.

Se ha determinado que el aparato de la presente invención es más eficaz cuando el cabezal de impacto está frío. No está totalmente claro el porqué de esta situación ya que la viscosidad del fluido debería ser mayor a baja temperatura. El aparato de la presente invención comprende preferentemente un cabezal de impacto refrigerado, el aparato se configura preferentemente para permitir que el cabezal de impacto a una velocidad de flujo mayor que 1000 l/hr se mantenga a una temperatura inferior a 50°C, preferiblemente a menos de 25°C lo más preferiblemente a menos de 10°C. Se ha determinado que el enfriamiento superficial más eficiente del cabezal de impacto se obtiene utilizando un cabezal de impacto de diamante.

Descripción detallada de la invención (procedimiento de la invención)

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la exfoliación de materiales laminares para producir materiales laminares a escala atómica mediante la deslaminación de material a granel; el procedimiento comprende las etapas de proporcionar el aparato descrito anteriormente y hacer pasar a través del aparato

una suspensión de material laminar en un líquido.

En el procedimiento de la presente invención, el material laminar es preferentemente grafito y el material laminar de escala atómica es grafeno.

El líquido en el que se suspende el material laminar es preferentemente agua. El agua es preferible debido a su alta capacidad térmica específica lo que permite mejor que el proceso se mantenga en el intervalo de temperatura de 30°C a 80°C. Además, la temperatura localizada del cabezal, que tal y como se ha mencionado anteriormente, preferentemente está por debajo de la temperatura ambiente y se mantiene más fácilmente con agua como líquido. Otros líquidos adecuados son los hidrocarburos líquidos.

El procedimiento de la presente invención se realiza preferentemente a una temperatura de 30°C a 80°C.

El grafito se encuentra de manera preferente en el intervalo de tamaño de partículas de 1 µm a 1000 µm, más preferiblemente en el intervalo de tamaño de partícula de 3 µm a 50 µm, más preferiblemente en el intervalo de tamaño de 15 a 25 µm. El tamaño se puede determinar utilizando una medida de tamaño de partícula *Mastersizer Malvern* usando la medida D4.

El material laminar, preferentemente grafito, cargado en la fase líquida se encuentra preferentemente en el intervalo de hasta 500 gramos por litro (g/l), más preferiblemente la carga de material laminar es de 10 a 125 g/l, más preferiblemente 125 g/l.

El fluido de la presente invención es impactado sobre el cabezal de impacto a una presión mayor de 1 MPa, más preferiblemente a una presión en el intervalo de 10 MPa a 150 MPa, todavía más preferiblemente en el intervalo de 40 MPa a 100 MPa, con mayor preferencia a una presión en el intervalo de 50 a 70 MPa. La selección de presión proporciona una cantidad, rendimiento y consumo de energía optimizados.

Se ha determinado sorprendentemente que simplemente el caso de una mayor presión sea mejor, esto produce potencialmente mayores fuerzas de impacto sobre el cabezal de impacto, pero que se encuentra un intervalo de presión óptimo. Este intervalo óptimo proporciona una mayor calidad en las hojas laminadas, particularmente grafeno y

disulfuro de molibdeno. En tanto que no se desea estar limitados por la teoría, se considera que las energías del sistema indebidamente altas dan como resultado la rotura de las hojas laminadas a en láminas más pequeñas. Éstas también aumentan la posibilidad de astillado y agrietamiento de los materiales del cabezal más duros pero más quebradizos. Por lo tanto, existe un intervalo de presión óptimo para un sistema configurado con un cabezal de impacto de manera que el sólido en el fluido sea laminado (exfoliado) al tiempo que no se dañan las hojas laminares exfoliadas indebidamente.

El reborde para el cabezal de impacto (26) extiende la zona en la que el fluido está restringido antes de la expulsión de los componentes del núcleo, en donde,

la cara de impacto (18) del cabezal de impacto comprende material seleccionado del grupo de carburo de tungsteno, zirconia, nitruro de silicio, alúmina, carburo de silicio, nitruro de boro cúbico o wurtzite y diamante.

el reborde para el cabezal de impacto (26) que extiende la zona en la el fluido está contenido antes de la salida de los componentes del núcleo, en donde,

la cara de impacto (18) del cabezal de impacto comprende material seleccionado del grupo de carburo de tungsteno, zirconia, nitruro de silicio, alúmina, carburo de silicio, nitruro de boro cúbico o wurtzite y diamante.

El procedimiento de la presente invención comprende preferentemente un fluido en el que está presente un agente tensioactivo. Los tensioactivos adecuados incluyen alquilbencenosulfonato de sodio y cloruro de tetrabutilamonio.

El agente tensioactivo preferido es colato sódico.

El tensioactivo es preferiblemente un tensioactivo aniónico o catiónico que se puede neutralizar para eliminar su carácter aniónico o catiónico respectivamente y para permitir la fácil eliminación del tensioactivo del fluido. El procedimiento de la presente invención comprende por lo tanto opcionalmente una etapa de neutralización para tomar el fluido resultante del procedimiento el fluido que comprende un surfactante aniónico o catiónico, que produce un fluido que comprende hojas laminares de material, preferiblemente grafeno y neutralizar dicho agente tensioactivo antes de enjuagar el

tensioactivo de la lámina de material (que durante este proceso se puede precipitar) para producir una composición consistente en hojas laminares de material en el líquido.

El procedimiento de la presente invención comprende preferentemente una etapa de filtración en la cual el material particulado se elimina por medio de la etapa de filtración (utilizando cualquier mecanismo). La etapa de filtración puede tener lugar preferentemente después de la etapa de neutralización.

La presente invención también abarca un aspecto adicional del uso de un homogeneizador de alta presión, como por ejemplo el del tipo descrito con respecto a los dibujos, para la producción de grafeno a partir de grafito en suspensión acuosa.

Las condiciones y parámetros relevantes para el procedimiento de la presente invención también son aplicables a la configuración del aparato de la presente invención. A menos que en el presente se indique de una manera distinta, las temperaturas están a 25°C y la presión atmosférica es de 1 atm.

Un material del cabezal de impacto es un material que comprende el cabezal de impacto y no necesita abarcar todo el cabezal, sino que comprende al menos parte, preferentemente la totalidad de la cara de impacto del cabezal de impacto.

Breve descripción de las figuras

El aparato de la presente invención se ilustrará a continuación por medio de los siguientes dibujos en los que:

La figura 1 muestra una vista esquemática de la trayectoria de fluido a través del aparato de la presente invención e ilustra componentes de núcleo.

La figura 2 muestra una vista esquemática en sección transversal de una primera disposición de componentes de núcleo del aparato de la presente invención.

La figura 3 muestra una vista esquemática en sección transversal de una segunda disposición de componentes de núcleo del aparato de la presente

invención.

La figura 4 muestra una vista esquemática en sección transversal de una segunda disposición de componentes de núcleo del aparato de la presente invención.

La figura 5 muestra una vista esquemática de un sistema o aparato de la presente invención que comprende los componentes de núcleo junto con componentes auxiliares para proporcionar un sistema de procesamiento óptimo para realizar el procedimiento de la presente invención.

En los dibujos se proporcionan las siguientes características:

10 Conjunto de componentes de núcleo.
12 Conducto/volumen de fluido.
14 Entrada al conducto de fluido en un punto distal del cabezal de impacto.
16 Conjunto del cabezal de impacto.
18 Cara (opcional) del conjunto del cabezal de impacto (opcional.
20 Annulus (anillo).
202 Anillo troncocónico.
204 Anillo exterior.
22 Estructura de soporte.
24 Salida de conducto de fluido próxima al cabezal de impacto / extremo proximal del conducto.
242 Extremo proximal del conducto, forma alternativa.
26 Reborde para el cabezal de impacto.
28 Cara del cabezal de impacto.
32 Conducto / tubería.
100 Sistema o aparato (ampliado) de la presente invención.
110 Recipiente de material de partida.
112 Bomba de alta presión.
114 Válvula.
124 Válvula de caída de presión.
116 Recipiente de producto terminado.

118 Enfriador / refrigerador.

Realización preferente

Haciendo referencia a las figuras 1 a 4, durante su uso el aparato de la presente invención tiene fluido bombeado desde una bomba 112 a través de un conducto de fluido 32 que tiene un eje principal, para transportar el fluido en forma de una tubería que termina como una parte del conjunto de núcleo 10. El conjunto de núcleo 10 tiene un extremo proximal 24 del tubo 32 en el que el fluido en el volumen del conducto 12 sale del conducto bajo presión para impactar sobre el cabezal de impacto 16; que puede tener una cara de un material endurecido 18.

Cuando el fluido impacta sobre la cara de el cabezal de impacto, se desplaza entonces a través del annulus 20 definido entre la cara del cabezal de impacto 28 y el extremo proximal del conducto 24 antes de salir de los componentes del núcleo, como por ejemplo para que sea recirculado o recuperarlo como producto terminado. En la figura particular se proporciona un reborde para el cabezal de impacto adicional de manera que amplía la zona en la que se restringe el fluido antes de salir de los componentes del núcleo en uso.

El cabezal de impacto 16 del aparato se configura de manera que se pueda mover de forma preferente con relación al eje el extremo proximal del conducto 24 y, por tanto, se pueda conseguir la definición de un espacio anular 20 óptimo. En particular, lo anterior permite una gran separación inicial por ejemplo de varios mm que se va a utilizar para la puesta en marcha de la máquina con el fin de eliminar detritos residuales en el sistema y para llevar el equipo hasta una temperatura de operación estable antes de establecer el espacio de operación requerido especificado anteriormente. Este procedimiento mejora la calidad y consistencia del producto.

En la figura 3, el extremo proximal del conducto 242 tiene una cara internamente biselada de tal manera que durante su uso, el fluido que está siendo transferido desde el volumen del conducto 12 a través de los componentes del núcleo se acelera en el annulus (que ahora es troncocónico) hasta que se alcanza un punto de compresión máximo de cizallamiento.

El ancho del espacio anular se encuentra entre 500 µm y 200 µm en su extremo más ancho, y entre 200 µm y 1 µm en su extremo más estrecho.

En la figura 4, el extremo proximal del conducto no hace tope con reborde para el cabezal de impacto y proporciona una zona anular exterior 204 en la que puede ocurrir un flujo turbulento para un procesamiento mejorado. De manera específica, se puede lograr una mayor deslaminación cuando se utiliza esa zona. La zona también parece reducir la cavitación del fluido que aumenta la velocidad de desgaste de los componentes. La zona del anillo exterior 204 se muestra en la figura 3 junto con la cara biselada internamente, pero la figura 3 se puede proporcionar sin la zona 204.

Con referencia a la figura 5, un sistema de procesamiento de la presente invención comprende componentes de núcleo 10 tal y como se ha descrito anteriormente. El sistema está configurado de manera que la materia prima se proporciona en el recipiente 110 y se bombea a través de la bomba de alta presión 112 dentro del conducto 12/32 en los componentes de núcleo 10 y en particular el cabezal de impacto 16 antes de salir a la válvula de caída de presión opcional 124 para proporcionar contrapresión a los componentes de núcleo para un procesamiento mejorado.

De manera específica, el mantenimiento de una contrapresión, como la de 10 a 100 kPa, reduce la cavitación del fluido en el cabezal de impacto y prolonga la vida del aparato. El sistema está configurado además de manera tal que el fluido pasa entonces a través de la válvula de control direccional 114, ya sea como producto terminado al recipiente de producto 116 o es recirculado a través del enfriador / refrigerador 118 antes de entrar a la bomba de alta presión 112 para una recirculación opcional.

REIVINDICACIONES

1. Aparato para la producción de grafeno y materiales laminares de escala atómica similares mediante la deslaminación de un material laminar a granel, como grafito; el aparato comprende:

un bomba principal (112) adecuada para bombear un fluido que puede ser una suspensión sólida de partículas del material laminar a granel, a una presión mayor de 1 MPa, hacia y en comunicación fluida con:

componentes de núcleo (10), que comprenden:

un conducto de fluido (12) que tiene un eje principal adecuado para transportar el fluido, en donde el conducto de fluido está dispuesto para dirigir el fluido desde el conducto hacia;

un cabezal de impacto (16) que tiene una cara perpendicular o predominantemente perpendicular a dicho eje principal; el cabezal de impacto y el conducto están colocados de manera que se crea un espacio anular (20) de entre 500 µm y 1 µm entre un extremo del conducto próximo al cabezal de impacto y el cabezal de impacto en donde el espacio forma una zona continua que rodea al extremo del conducto y del conducto, que es sustancialmente coplanar con el cabezal de impacto; y

el reborde para el cabezal de impacto (26) que extiende la zona en la que el fluido está restringido antes de salir de los componentes del núcleo.

2. Aparato según la reivindicación 1, que comprende además una válvula de caída de presión (124) después del cabezal de impacto para proporcionar contrapresión.

3. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el cabezal de impacto (16) del aparato se configura de manera tal que se pueda mover a lo largo del eje principal en relación al extremo proximal del conducto (24) para ajustar el espacio anular (20).

4. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el extremo proximal del conducto (24) no hace tope con el reborde del cabezal de impacto y proporciona una zona anular exterior (204).

5. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un enfriador en comunicación de fluido con el conducto de fluido y la bomba principal, de manera que la suspensión que se va a procesar pasará a través del enfriador y hacia afuera de la bomba principal antes de pasar a través de los componentes de núcleo (10), el enfriador está configurado para reducir la temperatura del fluido.

6. Aparato de la reivindicación anterior, en el que el cabezal de impacto comprende material seleccionado del grupo de nitruro de silicio, carburo de tungsteno, carburo de silicio, nitruro de boro, alúmina, zirconia y diamante.

7. Procedimiento para la exfoliación de materiales laminares para producir materiales laminares de escala atómica mediante la deslaminación de material a granel; el procedimiento comprende las etapas de: proporcionar el aparato descrito en la reivindicación 1 y; pasar a través del aparato una suspensión de material laminar en un líquido.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido que sale de los componentes de núcleo se recicla de nuevo o se configura para recircular de nuevo hacia la entrada de la bomba principal opcionalmente a través del enfriador de la reivindicación 5.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura del fluido se mantiene en el intervalo de 30º a 80° C.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el fluido es impactado sobre el cabezal de impacto a una presión en el intervalo de 10 MPa a 150 MPa.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material laminar es grafito y el material laminar de escala atómica es grafeno.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el

líquido en el que se suspende el material laminar comprende agua.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas están en el intervalo de tamaño de 1 µm a 1000 µm.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la carga de material laminar es de 10 a 125 g/l.

15. Uso del aparato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de grafeno y materiales laminares de escala atómica similares mediante la deslaminación de un material laminar a granel.

Figura 1

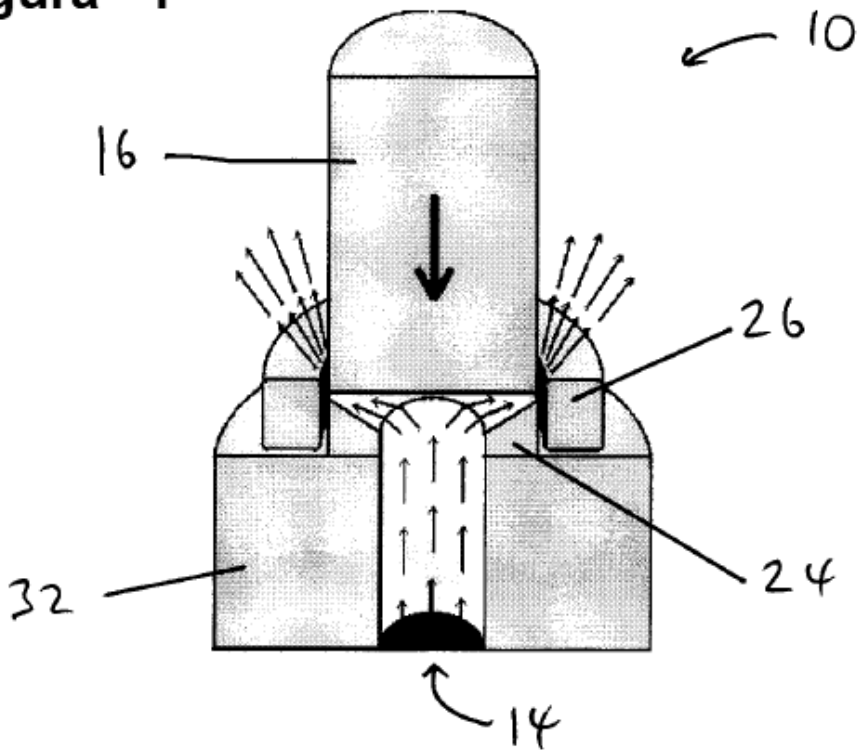


Figura 2

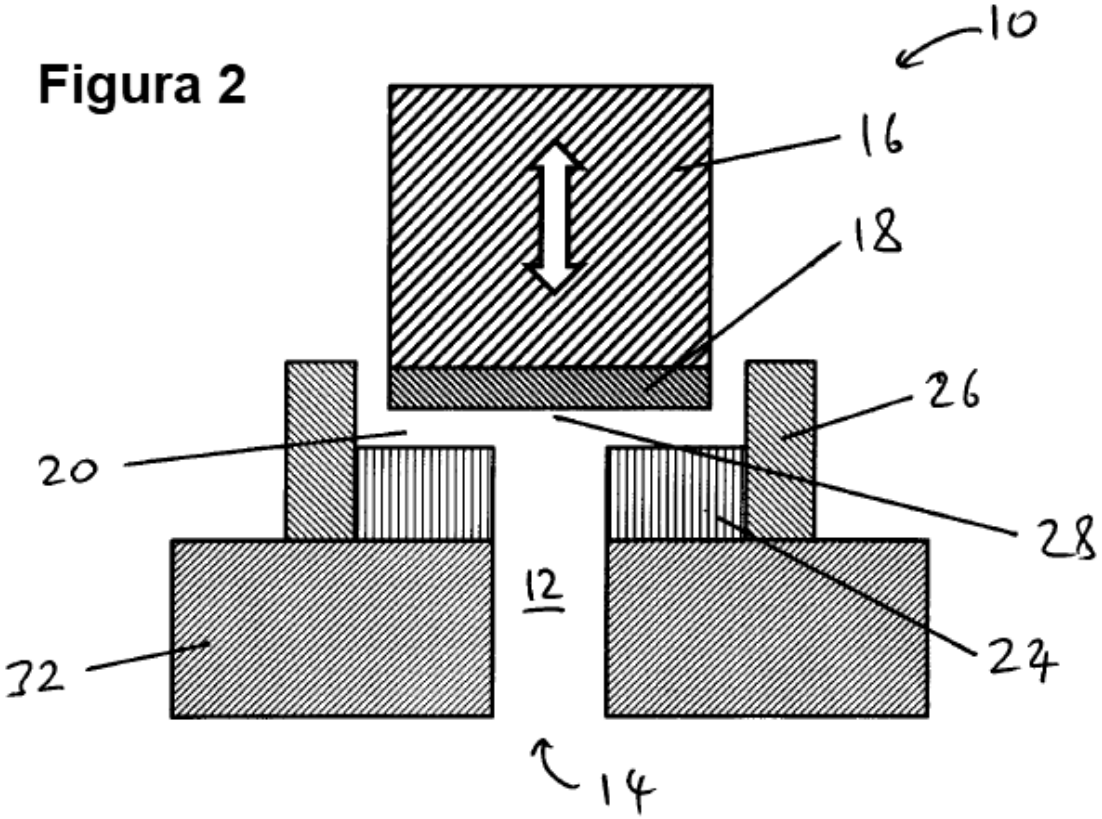


Figura 3

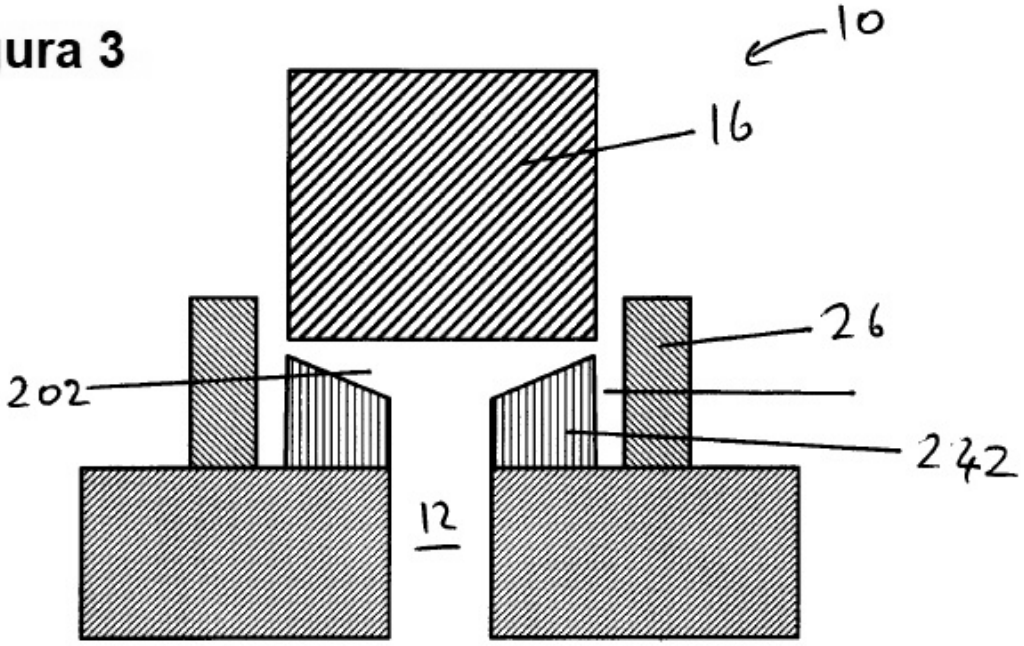


Figura 4

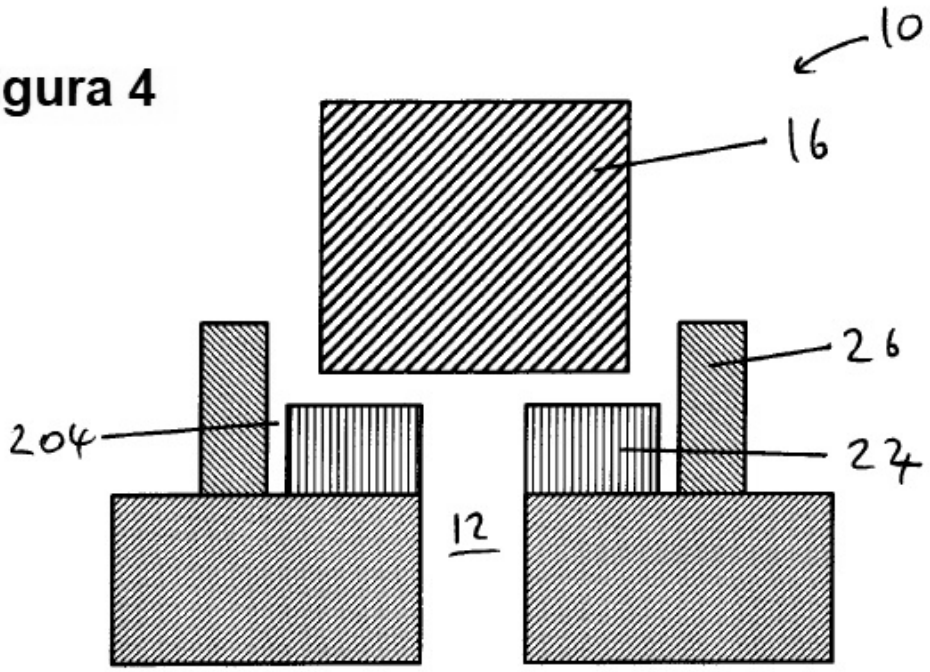


Figura 5

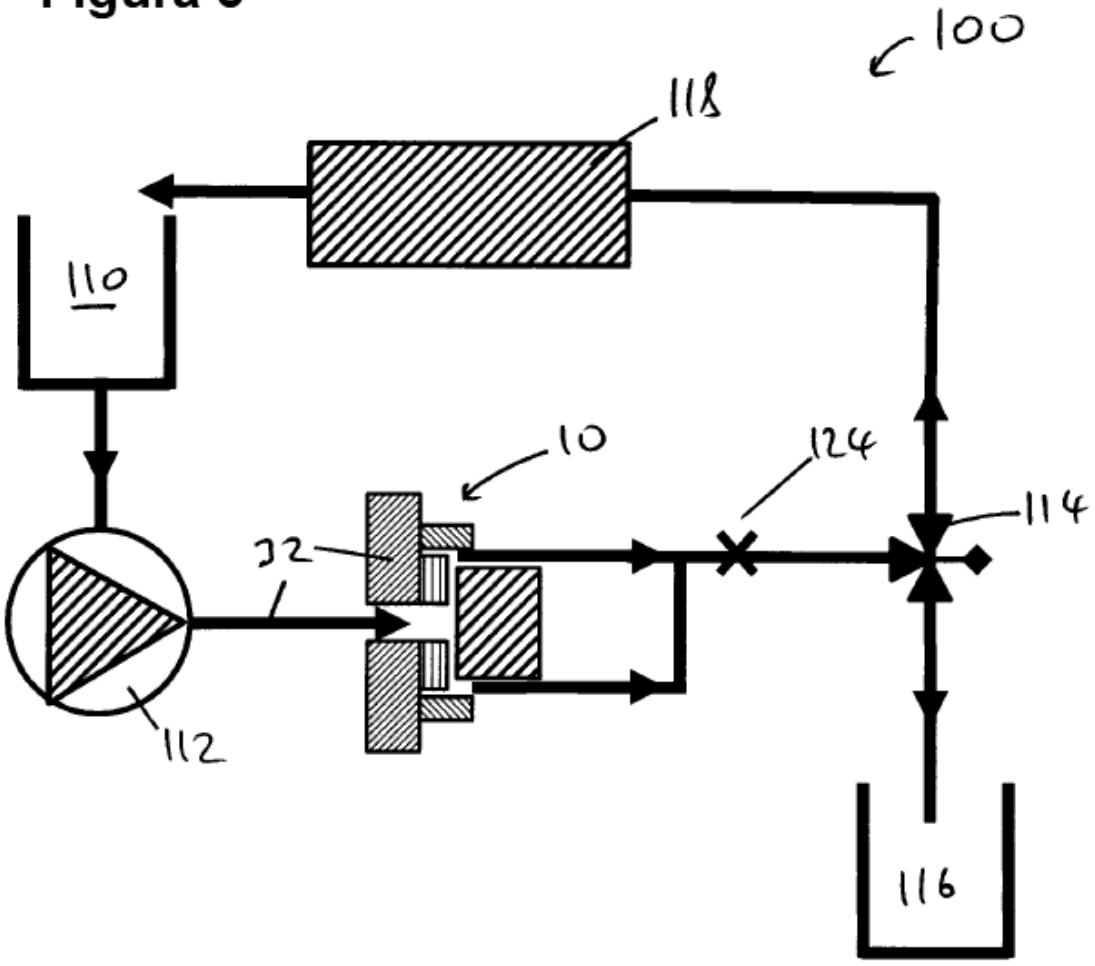


Figura 6

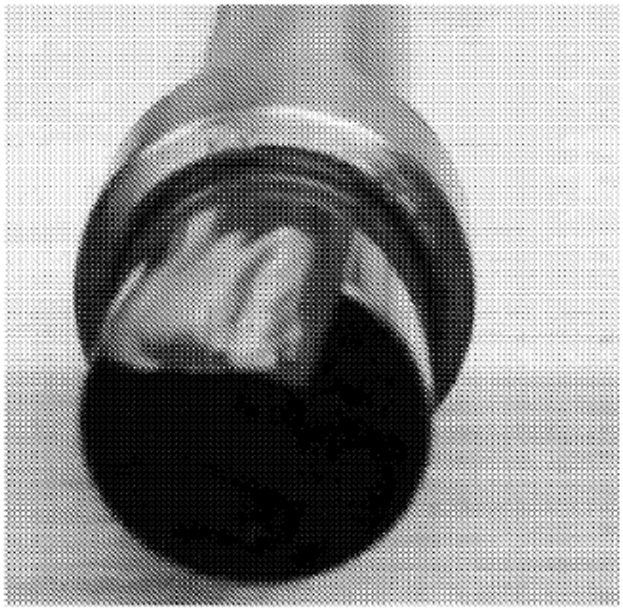
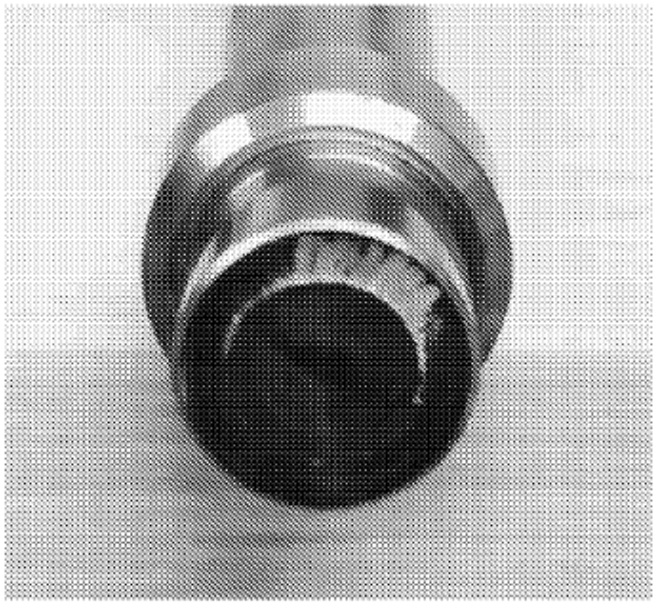



Figura 7