

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 151**

51 Int. Cl.:

**B01D 21/00** (2006.01)

**B22F 9/24** (2006.01)

**B22F 1/00** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2015 PCT/IB2015/053672**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15177717**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2015 E 15732049 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3145661**

54 Título: **Procedimiento de purificación de nanohilos metálicos**

30 Prioridad:

**20.05.2014 FR 1454515**

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

**14.02.2019**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**SIMONATO, JEAN-PIERRE;  
CELLE, CAROLINE;  
LESCOUET, TRISTAN y  
MAYOUSSE, CÉLINE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 700 151 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de purificación de nanohilos metálicos

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de purificación de los nanohilos metálicos por separación de los diferentes subproductos contenidos en la mezcla de reacción después de la síntesis de los nanohilos.

10 Los nanohilos metálicos encuentran una aplicación particularmente interesante en la fabricación de materiales conductores eléctricos y transparentes, en particular de electrodos transparentes, en particular para unos dispositivos optoelectrónicos (dispositivos fotovoltaicos, OPD (“Organic Photo Detectors” en inglés), pantallas, etc.) o películas calentadoras transparentes.

15 Los recientes avances en el campo de las nanotecnologías han mostrado que los nanohilos metálicos, por ejemplo los nanohilos de plata, constituyen una alternativa particularmente ventajosa para las películas a base de óxidos conductores transparentes (conocidas bajo la abreviatura “TCO” por “Transparent conductive oxides” en inglés), por ejemplo a base de óxido de estaño y de indio, tradicionalmente utilizadas para la realización de electrodos transparentes.

20 El sistema conductor y transparente se obtiene entonces formando, a partir de una suspensión de nanohilos en un disolvente (por ejemplo en agua, metanol, isopropanol, etc.) una red percolante de nanohilos metálicos sobre una superficie, por ejemplo de vidrio. Numerosas ventajas están asociadas a este procedimiento de fabricación: bajo coste, flexibilidad de los electrodos obtenidos, procesabilidad por vía húmeda y a baja temperatura, etc., como se describe en la publicación Langley *et al.* [1].

25 Los nanohilos metálicos se producen generalmente, de manera fácil y en grandes cantidades, por síntesis química en solución, a través de la reducción de sales metálicas, por ejemplo el nitrato de plata para la obtención de nanohilos de plata, por un poliol, generalmente el etilenglicol.

30 Desafortunadamente, esta síntesis no es una reacción selectiva, y se producen impurezas durante la síntesis, en particular pequeñas nanopartículas, agregados (nanopartículas aglomeradas) y grandes partículas, por ejemplo de tipo bastoncillo. Ahora bien, estos coproductos son susceptibles de impactar negativamente los rendimientos de los electrodos (bajada de la transmisión a conductividad idéntica, fuerte rugosidad, etc.).

35 En consecuencia, conviene eliminar estos diferentes subproductos de la reacción de síntesis de los nanohilos, a fin de optimizar los rendimientos de los electrodos y facilitar su integración, en particular en unas estructuras que comprenden otras capas en interacción directa con los electrodos.

40 Desafortunadamente, la técnica de purificación de los nanohilos, comúnmente utilizada, que consiste en una sucesión de etapas de centrifugación, es larga, fastidiosa y difícilmente reproducible.

45 Ya se han propuesto unos métodos alternativos de purificación de los nanohilos. Por ejemplo, la solicitud US 2011/0045272 describe un procedimiento para aislar unos nanohilos metálicos, por precipitación de las nanoestructuras de factor de forma superior a 10, a partir de una mezcla ternaria formada combinando la mezcla de reacción que comprende los nanohilos en suspensión en un disolvente poliol, con agua y una cetona.

50 Se puede citar también Mayousse *et al.* [2] que propone dejar decantar la mezcla de reacción después de la síntesis de los nanohilos de plata durante varios días. Esta decantación permite la separación de las nanopartículas que se encuentran en la fase sobrenadante, de los nanohilos presente en el precipitado. Si este procedimiento permite librarse de las nanopartículas, los agregados y otras partículas de tamaño elevado se encuentran, conjuntamente con los nanohilos, en el precipitado, y no están por lo tanto separados de los nanohilos metálicos.

55 La presente invención tiene como objetivo proponer un nuevo método de separación de los nanohilos metálicos de las partículas inorgánicas anexas (nanopartículas, agregados, grandes partículas, por ejemplo de tipo bastoncillo) presentes en la mezcla de reacción después de la síntesis de los nanohilos.

Más precisamente, la presente invención se refiere a un procedimiento útil para aislar unos nanohilos metálicos de su mezcla de reacción de síntesis que contiene además unas partículas inorgánicas anexas distintas de los nanohilos, que comprende al menos las etapas que consisten en:

60 (i) disponer de una mezcla de nanohilos metálicos con grandes partículas que presentan al menos dos dimensiones superiores o iguales a 250 nm, y pequeñas partículas de mayor dimensión, estrictamente inferior a 200 nm, en estado de dispersión en un medio disolvente S1 de viscosidad a 25°C superior o igual a 10 mPa.s;

65 (ii) dejar dicha mezcla decantar en condiciones propicias para la formación de una fase sobrenadante que comprende dichas pequeñas partículas y de un precipitado que comprende los nanohilos metálicos y dichas grandes partículas;

(iii) aislar el precipitado obtenido al final de la decantación (ii) y dispersarlo en un medio disolvente S2 de viscosidad a 25°C estrictamente inferior a 10 mPa.s;

5 (iv) dejar la suspensión formada en la etapa (iii) decantar en condiciones propicias a la precipitación de dichas grandes partículas; y

(v) recuperar los nanohilos al estado de dispersión en la fase sobrenadante obtenida al final de la decantación (iv).

10 Se designará más simplemente a continuación en el texto por “grandes partículas” las partículas que presentan al menos dos dimensiones superiores o iguales a 250 nm, y por “pequeñas partículas”, las partículas de mayor dimensión estrictamente inferior a 200 nm.

15 Se entiende por “dimensiones” de una partícula, el tamaño de la partícula medida según los diferentes ejes (x), (y) y (z) de un punto de referencia ortogonal. Por ejemplo, en el caso de una partícula de tipo bastoncillo (“rod” en inglés), las dimensiones de la partícula pueden ser su diámetro y su longitud. En el caso de una partícula de forma esférica, las dimensiones medidas según cada uno de los ejes (x), (y) y (z) son idénticas y corresponden al diámetro de la partícula.

20 El tamaño de las partículas se mide por microscopía electrónica en transmisión (TEM), por microscopía electrónica de barrido (MEB) o por microscopía de fuerza atómica (AFM).

Las diferentes partículas inorgánicas anexas, distintas de los nanohilos, son descritas más precisamente a continuación en el texto.

25 De manera sorprendente, los inventores han descubierto que es posible, asociando dos etapas específicas de decantación, separar los nanohilos al mismo tiempo de las pequeñas partículas y de las grandes partículas, coproducidas durante la síntesis de los nanohilos metálicos.

30 El procedimiento de la invención es particularmente ventajoso por varias razones.

En primer lugar, como se ilustra en el ejemplo siguiente, permite obtener una solución de nanohilos metálicos, eliminando la mayoría, incluso la totalidad, de los subproductos inorgánicos generados durante la síntesis de los nanohilos metálicos.

35 Por otro lado, el procedimiento de purificación de los nanohilos según la invención, basado en una doble decantación, es particularmente fácil y poco costoso de realizar. Permite ventajosamente prescindir de la técnica clásica, larga y costosa, de purificación por centrifugaciones. Además, el procedimiento de la invención conduce a un mejor resultado de purificación, comparativamente al procedimiento clásico de purificación por centrifugaciones.

40 Asimismo, el procedimiento de la invención permite ventajosamente prescindir del disolvente de reacción, utilizado para la síntesis de los nanohilos, clásicamente el etilenglicol, difícil de manipular debido a su alta viscosidad y su elevado punto de ebullición. En efecto, como se detalla a continuación en el texto, al final de la primera decantación según el procedimiento de la invención, la fase sobrenadante, que contiene esencialmente las pequeñas partículas en suspensión en el disolvente de reacción, se elimina, mientras que el precipitado que contiene los nanohilos metálicos se recupera.

50 Al final de la segunda decantación del procedimiento de la invención, se recuperan así los nanohilos en un disolvente, distinto del disolvente de reacción, por ejemplo de tipo monoalcohol, preferentemente en metanol, etanol o sus mezclas, fácil de manipular, en particular para la realización ulterior de los nanohilos así purificados para la preparación de electrodos.

Finalmente, el procedimiento de la invención permite recuperar una cantidad satisfactoria de nanohilos inicialmente presentes en la mezcla de reacción inicial, en particular más del 50%, ventajosamente más del 60%, y más particularmente más del 75%, de los nanohilos metálicos inicialmente presentes en la mezcla de reacción.

Otras características, variantes y ventajas del procedimiento según la invención destacarán mejor a partir de la lectura de la descripción, de los ejemplos y figuras siguientes, dados a título ilustrativo y no limitativo de la invención.

60 A continuación en el texto, las expresiones “comprendido entre...y..”, “que va de...a...” y “que varía de...a...” son equivalentes y pretenden significar que los límites están incluidos, salvo que se mencione lo contrario.

Salvo que se indique lo contrario, la expresión “que comprende/que comprende uno/una” debe entenderse como “que comprende/que comprende al menos un/una”.

65 Mezcla de los nanohilos metálicos y de las partículas inorgánicas anexas

Como se ha evocado anteriormente, una primera etapa del procedimiento de la invención consiste en disponer de una mezcla de nanohilos metálicos con unas partículas inorgánicas anexas, distintas de los nanohilos, en un medio disolvente de viscosidad a 25°C superior o igual a 10 mPa.s.

5 En particular, tal mezcla puede ser la mezcla de reacción, obtenida al final de una síntesis clásica de los nanohilos.

Los protocolos de síntesis de los nanohilos metálicos son bien conocidos por el experto en la materia. De manera general, utilizan la reducción de sales metálicas, por ejemplo nitrato de plata para la síntesis de nanohilos de plata, por un poliol, típicamente el etilenglicol, en presencia de un agente de nucleación (generalmente NaCl) y de polivinilpirrolidona (PVP), como se describe en la publicación Langley *et al.* [1]. La PVP tiene un papel de agente de bloqueo, capaz de controlar las velocidades de crecimiento de las diferentes superficies de los nanocristales de plata.

15 Por “medio disolvente” se entiende designar un único disolvente, o una mezcla de al menos dos disolventes.

Preferentemente, el medio disolvente de la mezcla inicial en el que se dispersan los nanohilos metálicos y partículas inorgánicas anexas, denominado medio disolvente “S1” está formado de un único disolvente.

20 Según un modo de realización particularmente preferido, el medio disolvente S1 está formado del disolvente de reacción que se ha utilizado para la síntesis de los nanohilos metálicos, clásicamente el etilenglicol.

Según otra variante de realización, el medio disolvente S1 puede también estar formado del disolvente de reacción, al cual se ha añadido uno o varios disolventes, preferentemente un(os) monoalcohol(es). En particular, la mezcla en la etapa (i) puede formarse a partir de la mezcla de reacción, directamente obtenida al final de la síntesis de los nanohilos, al cual se ha añadido, con fines de dilución, un volumen adicional de disolvente.

Según también otra variante de realización, el medio disolvente S1 de la mezcla en la etapa (i) puede formarse por uno o varios disolventes diferentes del disolvente de reacción utilizado para la síntesis de los nanohilos. La mezcla en la etapa (i) puede, por ejemplo, obtenerse, previamente a la realización del procedimiento de la invención, a partir de la mezcla de reacción de síntesis, después de la separación del disolvente de reacción, y de la adición de uno o varios disolventes de naturaleza distinta.

35 El medio disolvente S1 de la mezcla en la etapa (i) se caracteriza por una viscosidad, a 25°C, superior o igual a 10 mPa.s.

Preferentemente, el medio disolvente S1 presenta una viscosidad a 25°C comprendida entre 10 y 50 mPa.s.

40 La viscosidad se puede medir mediante cualquier método clásico conocido por el experto en la materia, por ejemplo con la ayuda de un viscosímetro de rotación, de cuerpo vibrante o de tubo capilar.

Según un modo de realización particular, el medio disolvente S1 comprende, en particular está formado, de uno o varios disolventes seleccionados entre los polioles que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente los dioles que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, en particular seleccionados entre el etilenglicol y el propilenglicol.

45 Según un modo de realización particularmente preferido, el medio disolvente S1 es el propilenglicol o el etilenglicol, preferentemente el etilenglicol.

50 Preferentemente, el medio disolvente S1 no tiene cetona. En particular, no comprende acetona.

#### *Nanohilos metálicos*

Los nanohilos metálicos son, de manera general, unas estructuras que presentan un diámetro del orden de algunas decenas de nanómetros y una longitud de varios micrómetros.

55 En particular, los nanohilos metálicos presentan un diámetro que va de 20 a 200 nm, preferentemente de 20 a 100 nm, y más particularmente de 30 a 90 nm.

60 La longitud de los nanohilos puede estar más particularmente comprendida entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ , en particular entre 1  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$ .

Las dimensiones de los nanohilos pueden también expresarse a través del dato de su factor de forma (que corresponde a la relación longitud sobre diámetro). Así, los nanohilos metálicos presentan más particularmente un factor de forma comprendido entre 10 y 1000, en particular superior a 20, preferentemente superior a 100.

65 Los nanohilos metálicos están formados de un material metálico, que puede seleccionarse entre los metales

elementales, por ejemplo los metales de transición, los compuestos metálicos, tales como los óxidos metálicos. El material metálico puede también ser un material bimetálico o una aleación metálica que comprende al menos dos tipos de metales, por ejemplo el cuproníquel (aleación de cobre y de níquel).

5 Preferentemente, los nanohilos están formados de uno o varios metales. A título de ejemplo de metal, se puede citar la plata, el oro, el cobre, el níquel, la plata chapada de oro, el platino y el paladio.

Según un modo de realización particularmente preferido, los nanohilos metálicos según la invención son unos nanohilos de plata.

10 Según un modo de realización particular, la mezcla de la etapa (i) presenta una concentración en material metálico constitutivo de dichos nanohilos metálicos comprendida entre 0,1 y 10 g/l, en particular entre 1 y 4 g/l.

15 En el caso de nanohilos de plata, la concentración en plata de la mezcla en (i) puede así estar comprendida entre 0,1 y 10 g/l, en particular entre 1 y 4 g/l.

Esta concentración se puede medir por ejemplo por espectrometría por antorcha de plasma (ICP-MS o ICP-OES) o absorción atómica.

20 Por supuesto, el experto en la materia es capaz de adaptar la concentración en material metálico de la mezcla inicial por adición, en una cantidad adecuada, de uno o varios disolventes.

#### *Partículas inorgánicas anexas*

25 Como se ha evocado anteriormente, los nanohilos metálicos se obtienen, después de una síntesis clásica, en mezcla con otras partículas inorgánicas anexas.

30 En particular, la mezcla en la etapa (i) comprende, además de los nanohilos metálicos, unas partículas denominadas "grandes partículas" que presentan al menos dos dimensiones superiores o iguales a 250 nm, y unas partículas denominadas "pequeñas partículas", de mayor dimensión estrictamente inferior a 200 nm.

Estas diferentes partículas, coproducidas durante la síntesis de los nanohilos, pueden ser de morfología esférica o anisotrópica.

35 Las grandes partículas pueden presentar, más particularmente, al menos dos dimensiones comprendidas entre 250 y 5000 nm.

Puede tratarse de agregados, formados de partículas aglomeradas entre sí, o de partículas individuales de gran dimensión, por ejemplo de partículas fuertemente anisotrópicas tales como unos bastoncillos.

40 Los bastoncillos pueden, por ejemplo, presentar un diámetro superior o igual a 250 nm y un factor de forma (relación longitud/diámetro) típicamente comprendido entre 5 y 30.

45 La mayor dimensión de las pequeñas partículas presentes en la mezcla en la etapa (i) puede estar más particularmente comprendida entre 1 y 100 nm.

Las pequeñas partículas son más particularmente unas partículas globalmente esféricas de diámetro comprendido entre 20 y 80 nm.

50 Según un modo de realización particular, los nanohilos metálicos y las partículas inorgánicas anexas (pequeñas y grandes partículas) están presentes en la mezcla en la etapa (i) en una relación másica nanohilos/partículas anexas comprendida entre 70/30 y 99/1.

#### *Primera decantación*

55 Como se ha precisado anteriormente, en una segunda etapa (ii) del procedimiento de la invención, la mezcla de la etapa (i) se deja decantar.

60 Esta primera decantación permite separar las pequeñas partículas tales como se han descrito anteriormente, de los nanohilos y grandes partículas presentes en la mezcla.

Más precisamente, esta primera decantación lleva a un sobrenadante que comprende dichas pequeñas partículas dispersadas en el medio disolvente S1, mientras que el precipitado (también denominado "depósito") que resulta de la decantación, comprende los nanohilos y las grandes partículas.

65 Pertenece al experto en la materia ajustar las condiciones de realización de la decantación, en particular en términos

de duración, para obtener la separación deseada, en particular frente a la naturaleza del medio disolvente S1 de la mezcla inicial.

La decantación se puede llevar a cabo a temperatura ambiente.

De manera general, la decantación en la etapa (ii) se lleva a cabo durante un tiempo que va de 6 horas a 7 días, en particular de 12 horas a 5 días, y más particularmente de 12 horas a 3 días.

En el caso en el que el medio disolvente S1 es el etilenglicol, la mezcla puede ser más particularmente dejada decantar durante un tiempo que va de 6 horas a 7 días, en particular de 12 horas a 3 días, y más particularmente de 12 horas a 48 horas.

Por supuesto, la duración de esta primera decantación puede reducirse, en detrimento sin embargo de la calidad de la separación. Se entiende que una duración demasiado baja de decantación puede llevar a una pérdida de una cantidad importante de nanohilos que no se decantarían.

En una etapa (iii) del procedimiento según la invención, se recupera el precipitado obtenido al final de esta primera decantación, que comprende la mayoría de los nanohilos metálicos inicialmente presentes en la mezcla (i), por ejemplo eliminando mediante un sistema de succión, como una pipeta la fase sobrenadante.

La fase sobrenadante eliminada puede tratarse por separado para recuperar las materias primas, en particular el reciclaje del material metálico, tal como la plata.

El producto decantado, aislado al final de la primera decantación, está después dispersado en un medio disolvente, denominado disolvente "S2", de viscosidad a 25°C estrictamente inferior a 10 mPa.s.

El medio disolvente S2 se añade preferentemente en un volumen tal que la suspensión así formada presenta una concentración en material metálico que forma los nanohilos metálicos, por ejemplo de plata en el caso de nanohilos de plata, comprendida entre 0,1 y 10 g/l, en particular entre 0,1 y 4 g/l.

El experto en la materia sabe por supuesto adaptar el volumen de medio disolvente S2 utilizado para obtener la concentración deseada.

El medio disolvente S2 presenta preferentemente una viscosidad a 25°C inferior o igual a 5 mPa.s., en particular inferior o igual a 3 mPa.s, más particularmente inferior o igual a 2 mPa.s, y en particular que va de 0,1 a 1 mPa.s.

A imagen del medio disolvente S1, el medio disolvente S2 puede estar formado de un único disolvente o una mezcla de al menos dos disolventes. Preferentemente, está formado de un único disolvente.

Según un modo de realización particular, el medio disolvente S2 comprende, en particular está formado, de uno o varios disolventes seleccionados entre los monoalcoholes que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y agua.

Preferentemente, el medio disolvente S2 está formado de uno o varios disolventes seleccionados entre el metanol, el etanol y el propanol.

Según un modo de realización particularmente preferido, el medio disolvente S2 es el metanol.

Preferentemente, el medio disolvente S2 no tiene cetona. En particular, no comprende acetona.

Segunda decantación

Según la etapa (iv) del procedimiento de la invención, la suspensión así formada en la etapa (iii) en el medio disolvente S2, se deja decantar.

Esta segunda decantación permite separar los nanohilos de las grandes partículas. Más precisamente, esta segunda decantación conduce a una fase sobrenadante que comprende dichos nanohilos metálicos en el medio disolvente S2 y libre de grandes partículas.

Las grandes partículas (así como una parte reducida de los nanohilos) se recuperan en el precipitado.

Al igual que para la primera decantación, es competencia del experto en la materia ajustar las condiciones de realización de esta segunda decantación, en particular en términos de duración, para obtener la separación deseada, en particular frente a la naturaleza del medio disolvente S2 de la suspensión inicial.

La decantación se puede llevar a cabo a temperatura ambiente.

La duración de esta segunda decantación es, de manera general, más baja que la duración de la primera decantación (etapa (ii)) del procedimiento de la invención.

5 Esta segunda decantación se puede llevar a cabo durante un tiempo que va de 1 hora a 4 días, en particular de 6 horas a 24 horas y más particularmente de 10 a 20 horas.

Por supuesto, la duración de esta segunda decantación puede reducirse en detrimento de la calidad de la separación, según la cantidad de subproductos admisible en la solución final de nanohilos.

10 Al final de esta segunda etapa de decantación, la fase sobrenadante que comprende los nanohilos dispersados en el medio disolvente S2 se aísla del precipitado.

15 En cuanto al precipitado, se puede tratar separadamente para una recuperación de las materias primas, en particular un reciclaje del material metálico, tal como la plata.

Se entiende que una parte de los nanohilos de la mezcla inicial puede eliminarse durante diferentes etapas del procedimiento de la invención, en particular cuando el objetivo principal es obtener una solución final de nanohilos, totalmente sin partículas inorgánicas anexas.

20 En particular, la fase sobrenadante recuperada en la etapa (v) comprende más del 50%, en particular más del 60%, y más particularmente más del 75% de los nanohilos inicialmente presentes en la mezcla de la etapa (i).

25 Según un modo de realización particular, el procedimiento de la invención puede comprender además una o varias etapas posteriores (vi) de lavado de la fase sobrenadante recuperada en la etapa (v) para eliminar los residuos orgánicos, por ejemplo las trazas de PVP utilizada durante la síntesis de los nanohilos.

Los métodos de lavado son bien conocidos por el experto en la materia, y ya utilizados después del método tradicional de purificación por centrifugaciones.

30 La fase sobrenadante puede lavarse, por ejemplo, con acetona y/o metanol.

Según otro modo de realización particular, los nanohilos pueden recuperarse en forma seca, después de la eliminación del medio disolvente S2.

35 Para su utilización en la fabricación de un material eléctrico y transparente, pueden redispersarse, por ejemplo en agua o en metanol, a la concentración deseada (típicamente, una concentración en material metálico comprendida entre 50 y 1000 mg/l).

40 Los nanohilos purificados al final del procedimiento de la invención, en suspensión en el medio disolvente S2, o redispersados en un disolvente tal como el agua o el metanol, pueden utilizarse para la fabricación de materiales conductores eléctricos y transparentes, por ejemplo un electrodo transparente.

45 Los métodos de fabricaciones de tales materiales conductores eléctricos y transparentes son conocidos por el experto en la materia.

Por ejemplo, una red percolante de nanohilos se puede depositar en la superficie de un sustrato, por ejemplo de vidrio, a partir de la suspensión de nanohilos, por ejemplo por nebulización, vaporización, depósito con torniquete, recubrimiento, serigrafía, etc., pulverización por pulverización (o "spray coating" en inglés).

50 Según también otro modo de realización particular, los nanohilos pueden someterse a un tratamiento ácido, (a) poniendo en contacto los nanohilos metálicos (en dispersión en el sobrenadante o redispersados en un disolvente tal como agua o metanol) con una solución de ácido, teniendo esta solución un pH inferior a 7, preferentemente inferior a 3, seguida de (b) mediante la eliminación del ácido.

55 Este tratamiento ácido puede llevarse a cabo sobre los nanohilos metálicos antes de la fabricación del material eléctrico y transparente, o una vez el material eléctrico y transparente fabricado. Tal tratamiento se describe más en detalle en el documento FR 2 991 342.

60 Este tratamiento ácido permite ventajosamente mejorar los rendimientos eléctricos y ópticos del material conductor eléctrico y transparente formado a partir de los nanohilos metálicos.

Se describirá ahora la invención mediante el ejemplo siguiente, dado a título ilustrativo y no limitativo de la invención.

65 Ejemplo

*Síntesis de nanohilos de plata*

Los nanohilos de plata se sintetizan en etilenglicol, a partir de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), de polivinilpirrolidona (PVP) y de cloruro de sodio (NaCl), según el protocolo de síntesis descrito en la publicación Mayousse *et al.* [2]-

5 Los nanohilos, obtenidos en el etilenglicol, son de diámetro comprendido entre 40 y 80 nm, y de longitud comprendida entre 2 y 25  $\mu\text{m}$  (media de 10  $\mu\text{m}$ ).

La observación de la solución en microscopio electrónico muestra la presencia, además de los nanohilos de plata, de pequeñas nanopartículas y de grandes partículas (bastoncillos, agregados, grandes nanopartículas).

10 *1ª decantación*

La mezcla de reacción, enfriada después de la síntesis de los nanohilos, se reparte en tres cristalizadores de 6,5 cm de diámetro. El líquido está presente en una altura de 2 cm. La mezcla se deja decantar durante 2 a 3 días.

15 Después de esta primera decantación, se retira el sobrenadante cuidadosamente con pipeta. Un sólido gris tapiza el fondo de los cristalizadores.

20 El sobrenadante que contiene esencialmente unas nanopartículas de tamaño estrictamente inferior a 200 nm, se aparta para la recuperación de las materias primas.

*2ª decantación*

25 El sólido decantado se recupera con metanol (200 ml en total).

Una observación de la suspensión así formada en microscopio electrónico muestra la ausencia de las nanopartículas que estaban inicialmente presentes en la mezcla de reacción inicial, y la presencia de nanohilos, bastoncillos, agregados y grandes partículas de diámetro superior a 250 nm.

30 La suspensión se reparte después en tres cristalizadores (de 6,5 cm de diámetro), y se pone a decantar.

Después de 15 horas de decantación, el sobrenadante que contiene los nanohilos se recupera cuidadosamente con pipeta, y el residuo decantado se aparta para la recuperación de las materias primas.

35 El sobrenadante recuperado se somete a dos lavados con acetona y metanol para retirar las trazas de residuos orgánicos presentes en el sobrenadante.

La observación en microscopio electrónico de la fase sobrenadante muestra que contiene ahora únicamente unos nanohilos.

40 Se puede realizar así después un tratamiento ácido de los nanohilos obtenidos, tal como se describe en la solicitud FR 2 991 342.

45 Los nanohilos así purificados son entonces utilizables para la fabricación de electrodos.

Referencias:

50 [1] Langley *et al.*, "Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review", Nanotechnology 24 (2013) 452001 (20pp);

[2] Mayousse *et al.*, "Improvements in purification of silver nanowires by décantation and fabrication of flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors", Nanotechnology 24 (2013) 215501 (6pp).

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento útil para aislar unos nanohilos metálicos de su mezcla de reacción de síntesis que contiene además unas partículas inorgánicas anexas distintas de los nanohilos, que comprende al menos las etapas que consisten en:
- 10 (i) disponer de una mezcla de nanohilos metálicos con unas grandes partículas que presentan al menos dos dimensiones superiores o iguales a 250 nm, y unas pequeñas partículas de mayor dimensión estrictamente inferior a 200 nm, en estado de dispersión en un medio disolvente S1 de viscosidad a 25°C superior o igual a 10 mPa.s;
- 15 (ii) dejar dicha mezcla decantar en condiciones propicias para la formación de una fase sobrenadante que comprende dichas pequeñas partículas y de un precipitado que comprende los nanohilos metálicos y dichas grandes partículas;
- 20 (iii) aislar el precipitado obtenido al final de la decantación (ii), y dispersarlo en un medio disolvente S2 de viscosidad a 25°C estrictamente inferior a 10 mPa.s;
- (iv) dejar la suspensión formada en la etapa (iii) decantar en condiciones propicias para la precipitación de dichas grandes partículas; y
- 25 (v) recuperar los nanohilos en estado de dispersión en la fase sobrenadante obtenida al final de la decantación (iv).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichos nanohilos metálicos son unos nanohilos de plata.
- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la mezcla de la etapa (i) presenta una concentración en material metálico que forma dichos nanohilos, en particular de plata en el caso de nanohilos de plata, comprendida entre 0,1 y 10 g/l, en particular entre 1 y 4 g/l.
- 35 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho medio disolvente S1 presenta una viscosidad a 25°C comprendida entre 10 y 50 mPa.s.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho medio disolvente S1 está formado de uno o varios disolventes seleccionados entre los polioles que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, en particular los dioles que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente es el propilenglicol o el etilenglicol.
- 40 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la decantación en la etapa (ii) se lleva a cabo durante un tiempo que va de 6 horas a 7 días, en particular de 12 horas a 5 días, y más particularmente de 12 horas a 3 días.
- 45 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio disolvente S2 presenta una viscosidad a 25 °C inferior o igual a 5 mPa.s, en particular inferior o igual a 3 mPa.s, más particularmente inferior o igual a 2 mPa.s y particularmente que va de 0,1 a 1 mPa.s.
- 50 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho medio disolvente S2 está formado de uno o varios disolventes seleccionados entre los monoalcoholes que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y agua.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho medio disolvente S2 está formado de uno o varios disolventes seleccionados entre el metanol, el etanol y el propanol, preferentemente el medio disolvente S2 es el metanol.
- 55 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión formada en la etapa (iii) presenta una concentración en material metálico que forma dichos nanohilos, en particular de plata en el caso de nanohilos de plata, comprendida entre 0,1 y 10 g/l, en particular entre 0,1 y 4 g/l.
- 60 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la decantación en la etapa (iv) se lleva a cabo durante un tiempo que va de 1 hora a 4 días, en particular de 6 horas a 24 horas y más particularmente de 10 a 20 horas.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una o varias etapas posteriores (vi) de lavado de la fase sobrenadante recuperada en la etapa (v) para eliminar los residuos orgánicos, en particular de lavado con acetona y/o metanol.