

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 355**

51 Int. Cl.:

C01B 32/194 (2007.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2014 PCT/EP2014/003091**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15074752**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2014 E 14802596 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3071519**

54 Título: **Método para preparar una composición a base de grafeno**

30 Prioridad:

19.11.2013 EP 13005421
21.03.2014 EP 14161013

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2019

73 Titular/es:

TATA STEEL UK LTD. (100.0%)
30 Millbank
London SW1P 4WY, GB

72 Inventor/es:

BOHM, SIVASAMBU y
WEIJDE, DAMMES HANS VAN DER

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 708 355 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

Método para preparar una composición a base de grafeno.

5 La presente invención se refiere a un método para preparar una composición a base de grafeno.

Yang y otros, informaron en J. Mater. Chem., 2009, 19, 4632-4638 sobre la funcionalización covalente de las láminas convertidas químicamente a través del silano.

10 Las baterías son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en electricidad y comprenden un ánodo, un cátodo y un electrolito. Cuando la batería se conecta a una carga externa, o dispositivo para ser energizada, el ánodo suministra una corriente de electrones que fluye a través de la carga para realizar el trabajo. Una vez realizado el trabajo, los electrodos vuelven a entrar en la batería y son aceptados por el cátodo antes de que se repita el proceso. Desafortunadamente, los electrolitos que se usan en las baterías tienden a ser corrosivos para los materiales de los electrodos, lo que tiene el efecto de reducir la vida útil y el rendimiento eléctrico de dichos dispositivos. Las pilas de combustible, que se consideran un tipo especial de batería, sufren la misma desventaja.

20 Las celdas de combustible, tales como las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEM), se usan típicamente para generar electricidad en vehículos motorizados. En las pilas de combustible PEM, el combustible de hidrógeno se mezcla con el oxígeno del aire para producir electricidad. Una celda de combustible PEM típica comprende un ánodo, un cátodo y una membrana de polielectrolito situada entre el ánodo y el cátodo. Adyacente al ánodo hay una placa de flujo de campo que canaliza el combustible de hidrógeno hacia el ánodo en un lado de la celda de combustible, mientras que en el otro lado de la celda de combustible se proporciona una segunda placa de flujo de campo adyacente al cátodo para canalizar el oxígeno hacia el cátodo. En el ánodo se usa un catalizador, típicamente platino, para dividir el hidrógeno en iones de hidrógeno cargados positivamente y electrones cargados negativamente. El PEM permite que solo los iones cargados positivamente pasen al cátodo, mientras que los electrones cargados negativamente se dirigen a lo largo de un circuito externo hacia el cátodo y crean una corriente eléctrica. En el cátodo, los electrones y los iones de hidrógeno se combinan con el oxígeno para formar agua, que posteriormente se elimina de la celda. Para obtener un voltaje de salida útil, las celdas de combustible individuales deben interconectarse en serie, lo que puede lograrse si se proporciona una placa bipolar entre dos conjuntos de membrana-electrodo (MEA).

30 Las placas bipolares se fabrican típicamente de un material resistente a la corrosión y eléctricamente conductor, por ejemplo, acero inoxidable. Aunque el acero inoxidable muestra una velocidad de corrosión baja debido a la formación de un óxido de superficie natural, la capa de óxido no es muy conductora, lo que lleva a un aumento en la resistencia interna de la celda de combustible y una reducción en el rendimiento eléctrico. Además, el acero inoxidable es caro de fabricar y, por lo tanto, el uso de placas bipolares que comprenden acero inoxidable aumenta el costo total de los dispositivos de celdas de combustible. Como alternativa a los materiales de placa bipolar de acero inoxidable, se pueden proporcionar sustratos de acero laminados en frío con un recubrimiento de cromo-níquel-molibdeno mediante el uso de un proceso de deposición electroquímica. Si bien el costo de dichos sustratos recubiertos se reduce en relación con el acero inoxidable, el recubrimiento de cromo-níquel-molibdeno tiene una porosidad que conduce a un aumento inaceptable en la velocidad de corrosión. Para abordar el problema de la porosidad, se puede proporcionar una o más capas de recubrimiento adicionales en el recubrimiento de cromo-níquel-molibdeno. Sin embargo, esto aumentará la resistencia de contacto de la placa bipolar y, por lo tanto, se obtendrá una reducción en el rendimiento eléctrico. La deposición química de vapor (CVD) también se ha usado para depositar recubrimientos de tipo de acero inoxidable y recubrimientos de molibdeno sobre sustratos de acero laminados en frío. Sin embargo, el uso de la deposición química de vapor tiene la desventaja de que se trata de un proceso basado en vacío no continuo y costoso. Además, y en el caso de los recubrimientos de molibdeno, se puede observar una reducción en la conductividad a lo largo del tiempo, ya que los productos de corrosión que se forman durante el uso de celdas de combustible son aislantes eléctricos.

50 Es un objeto de la invención proporcionar una composición de recubrimiento altamente conductora que pueda prepararse a bajo coste y en condiciones atmosféricas.

55 En el contexto de la presente invención, el término "grafeno" se referirá a grafeno multicapa que comprende >20 capas de grafeno. Los términos "grafeno apilado" y "pilas de grafeno" abarcarán el grafeno de doble capa, el grafeno de triple capa y el grafeno multicapa (4-20 capas). Finalmente, el término "grafeno" abarcará el grafeno de una sola capa, el grafeno de doble capa, el grafeno de triple capa y el grafeno multicapa (4-20 capas).

La invención se refiere a un método para preparar una composición a base de grafeno, que comprende las etapas de:

- 60
- someter una composición que contiene agua y un precursor de grafeno a un tratamiento mecánico y a un tratamiento químico para formar grafeno,
 - en donde el tratamiento químico comprende las etapas de mezclar la composición con un oxidante y un ácido;
 - separar el grafeno de la composición tratada mecánica y químicamente para formar una composición a base de grafeno,
- 65
- mezclar la composición con un primer agente de acoplamiento que es capaz de reaccionar con el grafeno y un segundo agente de acoplamiento que es capaz de reaccionar con el grafeno y el primer agente de acoplamiento,

- en donde el primer agente de acoplamiento y/o el segundo agente de acoplamiento comprenden un organosilano o un siloxano organofuncional
- en donde el grafeno se forma cuando se somete la composición que comprende agua y el precursor de grafeno a al menos dos tratamientos mecánicos,
- 5 - en donde los tratamientos mecánicos comprenden molienda con bolas en húmedo y sonicación, y
- en donde la composición se mezcla con el primer agente de acoplamiento y/o el segundo agente de acoplamiento como parte del tratamiento químico antes de la etapa de separar el grafeno de la composición tratada mecánica y químicamente.

10 Los inventores encontraron que se podía obtener una composición altamente conductora en condiciones atmosféricas y a bajo costo. A diferencia de los métodos convencionales para preparar las composiciones a base de grafeno, en el que las composiciones que contienen un precursor de grafeno se someten a un solo tratamiento mecánico o a un solo tratamiento químico, el método anterior somete las composiciones que contienen un precursor de grafeno a al menos dos tratamientos mecánicos y a un tratamiento químico.

15 Preferentemente, el precursor de grafeno comprende grafito natural o grafito sintético. Independientemente del tipo de grafito usado, se obtuvo un alto contenido de grafeno después de que la composición se sometió al tratamiento mecánico y químico. Al tratar mecánicamente una composición que comprende agua y un precursor de grafeno, se puede obtener una composición que comprende grafeno de una sola capa, grafeno de doble capa, grafeno de triple capa y grafeno multicapa (4-20 capas). Preferentemente, un tratamiento mecánico comprende molienda con bolas en húmedo y/o mezcla de alto cizallamiento ya que esto aumenta el área superficial del precursor de grafeno en la composición, lo que permite una mayor interacción entre el grafeno y los químicos del tratamiento químico. Al ejercer alto cizallamiento sobre el precursor de grafeno, ya sea por mezclado a alta velocidad o por cualquier otro proceso microfluídico que ejerza alto cizallamiento sobre el precursor de grafeno, el grafeno se exfolia al menos en parte, lo que aumenta el área de superficie del precursor de grafeno.

20 El contenido de grafeno en la composición puede aumentar cuando la composición se somete a un tratamiento químico, preferentemente mediante el mezclado de la composición con un oxidante y un ácido. El ácido aumenta la separación entre las capas del precursor de grafeno y las pilas de grafeno, lo que permite una mayor penetración del oxidante en el espacio de la capa intermedia. Después, el oxidante provoca la descomposición química del precursor de grafeno en grafeno. El oxidante también provoca la descomposición química del grafeno apilado en grafeno de una sola capa o en pilas de grafeno que comprenden menos capas. El tratamiento químico también resulta en la formación de grafeno de borde. El ácido comprende preferentemente un ácido débil tal como ácido acético. Se prefieren los ácidos débiles sobre los ácidos fuertes, por ejemplo, ácido nítrico y ácido clorhídrico, ya que se evita la generación de iones nitrato e iones cloruro, que se conoce que aumentan la velocidad de corrosión en los recubrimientos aplicados. Preferentemente, el oxidante comprende peróxido de hidrógeno, aunque también se puede usar permanganato o ácido perclórico. También es posible el uso de oxidantes más débiles, pero estos son menos efectivos para descomponer químicamente el precursor de grafeno y las pilas de grafeno en grafeno de una sola capa y pilas de grafeno que comprenden menos capas. El tratamiento químico también puede comprender la etapa de mezclar la composición con un surfactante. El uso de un surfactante, por ejemplo, sal de tetrabutilamonio, ayuda a aumentar el espaciado entre las capas del precursor de grafeno y de las pilas de grafeno y, con ello, la exfoliación del precursor de grafeno y de las pilas de grafeno.

30 El contenido de grafeno en la composición se puede aumentar al someter la composición a un segundo tratamiento mecánico. El segundo tratamiento mecánico da como resultado la descomposición mecánica de los precursores de grafeno, por ejemplo, los precursores de grafeno que no se descompusieron durante un primer tratamiento mecánico o durante el tratamiento químico en grafeno. Preferentemente, el segundo tratamiento mecánico comprende sonicación, más preferentemente ultrasoniación. La sonicación y la ultrasoniación resultaron particularmente eficaces para aumentar el contenido de grafeno en la composición.

35 Después de los tratamientos mecánico y químico, el grafeno se separa del precursor de grafeno para formar una composición a base de grafeno. Preferentemente, el grafeno se separa de la composición tratada mecánica y químicamente por centrifugación. Cuando la composición a base de grafeno se aplica sobre un sustrato, se obtiene un recubrimiento liso y altamente conductor. Si el grafeno no se separa de la composición, es decir, la composición que se obtiene después de los tratamientos mecánico y químico, se obtiene un aumento en la rugosidad de la superficie y la resistencia de contacto del recubrimiento aplicado.

40 Al mezclar la composición a base de grafeno con un primer agente de acoplamiento capaz de reaccionar con el grafeno, es posible obtener una composición que comprenda grafeno funcionalizado. Dicha composición es altamente conductora pero también muy adhesiva cuando se aplica sobre un sustrato de metal o aleación de metal. Además, el agente de acoplamiento reduce la porosidad dentro del recubrimiento aplicado, con lo cual se reduce la velocidad a la que se corroe el sustrato de metal o aleación de metal.

45 En una modalidad preferida, la composición que contiene agua y el precursor de grafeno se somete a un primer tratamiento mecánico, un tratamiento químico y después a un segundo tratamiento mecánico. Esta secuencia (mecánico-químico-mecánico) de tratamiento de la composición es particularmente preferida ya que se pueden obtener composiciones que contienen un alto contenido de grafeno. En otra modalidad, la composición que contiene agua y el precursor de grafeno

se somete a un tratamiento químico antes de someter la composición a al menos dos tratamientos mecánicos. De forma similar, la composición que contiene agua y el precursor de grafeno puede someterse a dos tratamientos mecánicos antes de someterse a un tratamiento químico. Las composiciones que contienen un alto contenido de grafeno se pueden obtener siguiendo las etapas del método anterior, ya que en cada caso, la composición se somete a al menos dos tratamientos mecánicos y un tratamiento químico. La composición a base de grafeno se mezcla con un segundo agente de acoplamiento que es capaz de reaccionar con el grafeno y el primer agente de acoplamiento. La mezcla de la composición a base de grafeno con el segundo agente de acoplamiento da como resultado una composición que comprende grafeno que se funcionaliza con el primer agente de acoplamiento y el segundo agente de acoplamiento. Como el segundo agente de acoplamiento es capaz de reaccionar con el grafeno y el primer agente de acoplamiento, los grafenos adyacentes pueden unirse químicamente para proporcionar una composición que es altamente conductora y que exhibe una baja resistencia de contacto cuando se aplica como un recubrimiento sobre un sustrato de metal o de una aleación de metal. Además, la composición puede comprender grafeno funcionalizado solo con el primer agente de acoplamiento y/o grafeno funcionalizado solo con el segundo agente de acoplamiento. La composición se mezcla con el primer agente de acoplamiento y/o el segundo agente de acoplamiento antes de la etapa de separar el grafeno de la composición tratada mecánica y químicamente. Se prefiere particularmente proporcionar el primer agente de acoplamiento y/o el segundo agente de acoplamiento como parte del tratamiento químico, es decir, junto con el oxidante y el ácido. Se entiende que cuando el grafeno se somete a un proceso de funcionalización en dos etapas, una mayor proporción de grafeno se funcionalizará, lo que dará como resultado mejoras en la adhesión, la resistencia de contacto y la resistencia a la corrosión. Cuando el método comprende las etapas de proporcionar el primer agente de acoplamiento y el segundo agente de acoplamiento, es ventajoso usar un proceso de funcionalización de dos etapas en el que uno de los agentes de acoplamiento se añade a la composición tratada mecánica y químicamente y el otro agente de acoplamiento se añade a la composición a base de grafeno. Esto evita o al menos reduce la reacción indeseable entre el primer agente de acoplamiento y el segundo agente de acoplamiento antes de que el primer agente de acoplamiento y el segundo agente de acoplamiento hayan reaccionado con el grafeno. El primer agente de acoplamiento y/o el segundo agente de acoplamiento comprende un organosilano, preferentemente un hidroxisilano, un epoxisilano o un aminosilano (tal como N-2-aminoetil-3-aminopropil-trietoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano). Se prefiere el uso de organosilanos ya que pueden proporcionarse en una solución a base de agua y, por lo tanto, se evitan los problemas asociados con la manipulación y eliminación de los disolventes orgánicos. Mediante el uso de organosilanos se pueden formar enlaces químicos fuertes entre los grafenos funcionalizados adyacentes. Además, se obtiene una adhesión muy buena cuando se aplica una composición de este tipo sobre un sustrato de metal o de aleación de metal, ya que también se forman fuertes enlaces químicos entre el organosilano y la superficie del metal o de la aleación de metal. Ambos efectos contribuyen a mejorar la protección contra la corrosión y el rendimiento eléctrico de un recubrimiento a base de grafeno aplicado. Preferentemente, la solución a base de agua que comprende el organosilano tiene un pH entre pH 4 y pH 7. Cuando el organosilano se proporciona en una solución a base de agua ligeramente ácida > pH 4 - pH 6 o pH neutro, la vida útil de la composición puede extenderse. El primer agente de acoplamiento y/o el segundo agente de acoplamiento comprenden un siloxano organofuncional, preferentemente un oligómero de siloxano organofuncional. Se obtienen muy buenas propiedades de adhesión y de protección contra la corrosión cuando el grafeno y las pilas de grafeno se funcionalizan con el primer agente de acoplamiento de siloxano organofuncional y/o el segundo agente de acoplamiento de siloxano organofuncional. También se obtienen mejoras en el rendimiento eléctrico cuando el primer agente de acoplamiento y/o el segundo agente de acoplamiento comprenden un siloxano organofuncional. Preferentemente, los grupos organofuncionales del oligómero de siloxano o siloxano se seleccionan de una o más de monoaminas, diaminas, aminoalquilos, alquilos, epoxis e hidroxilos. Estos grupos organofuncionales son muy adecuados para reaccionar con el grafeno y las pilas de grafeno, así como con agentes de acoplamiento de siloxano organofuncionales adyacentes. Cuando los grupos organofuncionales comprenden epoxis, el siloxano organofuncional comprende además preferentemente grupos hidroxilo para mejorar la solubilidad del oligómero de siloxano o del siloxano en agua.

En una modalidad preferida, la composición que contiene agua y el precursor de grafeno se somete a un tratamiento térmico y/o electromagnético. Preferentemente, la composición se trata térmicamente y/o electromagnéticamente después del tratamiento químico. Someter la composición a un tratamiento térmico y/o electroquímico promueve la descomposición del grafeno precursor en grafeno. También promueve la descomposición de las pilas de grafeno en grafeno de una sola capa o en pilas de grafeno que comprenden menos capas. Por lo tanto, cuando el grafeno se separa para formar la composición a base de grafeno, el contenido de grafeno en la composición a base de grafeno aumenta considerablemente. Se prefiere someter la composición a un tratamiento de microondas (MW) ya que un tratamiento de MW es más rápido y más económico que un tratamiento térmico correspondiente. El tratamiento térmico y/o electromagnético también podrían aplicarse a la composición a base de grafeno. Un aspecto que no forma parte de la invención se refiere a un método para fabricar un sustrato recubierto, en donde la composición a base de grafeno preparada de acuerdo con el primer aspecto de la invención se proporciona sobre un sustrato de metal o de una aleación de metal, después de lo cual el sustrato de metal o de aleación de metal recubierto se somete a un tratamiento térmico de al menos 100 °C. Preferentemente, la temperatura pico del metal en el sustrato de metal o de aleación de metal recubierto es de al menos 90 °C, preferentemente entre 100 y 120 °C.

Un "sustrato de metal" o "sustrato de aleación de metal" comprende una amplia gama de sustratos diferentes y con diferentes grosores, incluidas las láminas de metal que se usan en dispositivos electroquímicos.

Al aplicar la composición a base de grafeno producida de acuerdo con el primer aspecto de la invención sobre un sustrato de metal o de aleación de metal, se obtiene un sustrato recubierto adecuado para su uso en un dispositivo electroquímico.

Es necesario un tratamiento térmico de al menos 100 °C para eliminar el agua y curar la composición a base de grafeno aplicada. Durante el curado, el grafeno funcionalizado reacciona con el sustrato de metal o de aleación de metal, mejorando así la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato. También se encontró que el recubrimiento a base de grafeno exhibía muy buena flexibilidad.

En una modalidad preferida, la composición a base de grafeno se proporciona sobre el sustrato de metal o de aleación de metal mediante deposición electroforética. Se prefiere la deposición electroforética ya que se puede usar para depositar un recubrimiento sobre cualquier superficie eléctricamente conductora, lo que la hace particularmente adecuada para depositar el recubrimiento a base de grafeno sobre una variedad de sustratos de metal o de aleaciones de metal. Al variar la corriente durante la deposición electroforética, el grosor del recubrimiento se puede ajustar para satisfacer una necesidad específica. Además, se pueden obtener recubrimientos muy finos y uniformes con una porosidad mínima.

En una modalidad preferida, la composición a base de grafeno se proporciona sobre el sustrato de metal o de aleación de metal como parte de una ruta continua de fabricación rodillo a rodillo. Esto es posible porque la composición a base de grafeno se puede aplicar por deposición electroforética, recubrimiento en continuo, rociado, recubrimiento con barras o por impresión 3D, y no se deposita mediante una tecnología basada en vacío tal como la deposición química de vapor. Otro aspecto que no forma parte de la invención se refiere a un sustrato recubierto, que comprende un sustrato de metal o de aleación de metal provisto de un recubrimiento a base de grafeno, en donde el recubrimiento a base de grafeno comprende grafeno y un primer agente de acoplamiento que se acopla al grafeno y al sustrato de metal o de aleación de metal. El sustrato recubierto de la invención exhibe una resistencia de contacto y una velocidad de corrosión que es significativamente más baja que la de los sustratos que se usan típicamente en dispositivos electroquímicos tales como pilas de combustible y baterías. Por lo tanto, el sustrato recubierto es adecuado para su uso en dispositivos electroquímicos tales como baterías y pilas de combustible.

El sustrato preferido comprende acero laminado en frío, acero inoxidable, acero niquelado o acero chapado con níquel y cobalto. Si se usa acero laminado en frío, el costo total del sustrato recubierto puede reducirse en relación con los sustratos de acero inoxidable y de acero niquelado. Aunque es más costoso que el acero laminado en frío, se ha demostrado que la resistencia de contacto y la velocidad de corrosión de los sustratos de acero inoxidable y de acero niquelado podrían reducirse cuando se les proporciona el recubrimiento a base de grafeno. Para ciertas aplicaciones donde la resistencia a la corrosión es particularmente importante, puede ser preferible proporcionar sustratos de acero inoxidable o de acero niquelado recubiertos, a pesar del costo adicional. Los sustratos de acero inoxidable son particularmente adecuados como placas bipolares en aplicaciones de celdas de combustible, mientras que los sustratos de acero niquelados y chapados con níquel y cobalto son particularmente adecuados para aplicaciones de batería. Los aceros laminados en frío recubiertos se pueden usar tanto en celdas de combustible como en aplicaciones de batería como reemplazos para sustratos de acero inoxidable y de acero niquelado. El recubrimiento a base en grafeno preferido comprende grafeno funcionalizado con el primer agente de acoplamiento y grafeno funcionalizado con un segundo agente de acoplamiento capaz de reaccionar con el primer agente de acoplamiento. Con este fin, se preparan mezclas separadas de grafeno funcionalizado con el primer acoplamiento y grafeno funcionalizado con un segundo agente de acoplamiento, dichas mezclas se mezclan posteriormente entre sí.

En tales casos, la resistencia de contacto del sustrato recubierto podría reducirse. Esto se atribuye al recubrimiento que comprende una red conductora formada a partir de la reacción entre un grafeno que comprende el primer agente de acoplamiento y un grafeno que comprende el segundo agente de acoplamiento. Preferentemente, la red conductora se forma a partir de la reacción de grafenos que comprenden tanto el primer agente de acoplamiento como el segundo agente de acoplamiento. Preferentemente, el primero y/o el segundo agente de acoplamiento comprenden siloxanos organofuncionales u oligómeros de siloxanos organofuncionales. Los grupos organofuncionales se seleccionan preferentemente de una o más de monoaminas, diaminas, aminoalquilos, alquilos, epoxis e hidroxilos. El recubrimiento a base de grafeno preferido tiene un grosor de hasta 10 μm , preferentemente entre 0,1 y 5 μm , más preferentemente entre 0,1 y 3 μm . El grosor del recubrimiento a base de grafeno no debe ser superior a 10 μm , de lo contrario, las pérdidas resistivas dentro de la capa son demasiado altas y se obtendrá una reducción en el rendimiento eléctrico. Se pueden obtener mejoras en la resistencia de contacto mediante la reducción del grosor del recubrimiento entre 0,1 y 5 μm . Se pueden obtener mejoras adicionales en la resistencia de contacto mediante la reducción del grosor de la capa de recubrimiento a entre 0,1 y 3 μm sin sacrificar significativamente las propiedades protectoras contra la corrosión del recubrimiento. Se puede obtener un buen equilibrio entre la resistencia de contacto y la velocidad de corrosión cuando el recubrimiento a base de grafeno tiene un grosor de entre 1 y 3 μm . El recubrimiento se puede aplicar en dos etapas posteriores en donde una primera capa de recubrimiento basada en un grafeno funcionalizado con un primer agente de acoplamiento se aplica a un sustrato y una segunda capa de recubrimiento basada en un grafeno funcionalizado con un segundo agente de acoplamiento se aplica sobre la primera capa de recubrimiento. El método de recubrimiento para la primera y la segunda capa de recubrimiento puede ser diferente, por ejemplo, deposición electroforética para la primera capa de recubrimiento y un método continuo de rodillo a rodillo para la segunda capa de recubrimiento.

La invención se explicará ahora a modo de ejemplo. Estos ejemplos están destinados a permitir que los expertos en la técnica practiquen la invención y no limitan en modo alguno el alcance de la invención como se define por las reivindicaciones.

Una solución a base de agua que comprende 10 g de grafito (TIMCAL®) y agua (100 ml) se proporcionó a un molino de bolas y la solución se molió durante dos horas a 8000 rpm. Se añadieron peróxido de hidrógeno (5 ml) y ácido acético (10 ml) a la solución molida (50 ml) y esta solución se agitó mecánicamente durante una hora. La solución agitada se sometió después a un tratamiento ultrasónico durante 1 hora, después de lo cual la solución se centrifugó para separar el grafito de la solución. Después, la solución que comprende el grafito separado se mezcló con una solución a base de agua acidificada (pH 6) que contenía un silano, un siloxano organofuncional o un oligómero de siloxano organofuncional. También es posible acidificar primero la solución a base de grafito y después mezclar la solución a base de grafito acidificada con un agente de acoplamiento apropiado.

Después esta solución se recubrió mediante recubrimiento con varilla sobre un sustrato de acero inoxidable (SS 304L) y se calentó a una temperatura de 180 °C en un horno Mathis durante un minuto. La temperatura pico del metal del sustrato de acero inoxidable recubierto fue de 120 °C.

La resistencia de contacto interfacial (ICR) del sustrato recubierto se determinó mediante el uso de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Como primera etapa, se midió el ICR de dos papeles Toray TGP-H-60 no tratados (una capa de difusión de gas comúnmente usada) colocando los papeles Toray entre dos electrodos de cobre recubiertos de oro, que posteriormente se comprimieron neumáticamente. Los papeles Toray se retiran y se reemplazan por dos papeles Toray nuevos, cada uno de los cuales se coloca adyacente a los dos electrodos de cobre recubiertos de oro. Después, el sustrato de acero inoxidable recubierto se colocó entre los dos papeles nuevos de Toray y se repitió el proceso. Los valores de ICR del papel Toray se restaron de los valores de ICR del sustrato recubierto (muestra + papel Toray) para establecer los valores de ICR que se originaron a partir de la muestra solamente, y que se sometieron a normamlización para el área de la muestra ($m\Omega \cdot cm^2$).

Los valores de ICR se obtuvieron a una presión de compresión de 140 (N/cm^2) para sustratos de acero inoxidable recubiertos y no recubiertos (SS304L y SS316L), acero niquelado (Hilan®) y acero electrolítico recubierto con cromo (ECCS). Los valores de ICR se muestran en la Tabla 1.

Los resultados muestran que los valores de ICR para los sustratos no recubiertos (Ejemplos 1-4) fueron significativamente más altos que los valores de ICR obtenidos para los sustratos provistos con el recubrimiento a base de grafito (Ejemplos 5-8).

Los Ejemplos 5-8, que no forman parte de la invención, se refieren a sustratos provistos de recubrimientos a base de grafito en los que el grafito y las pilas de grafito se funcionalizaron con oligómeros de siloxano organofuncionales. En estos ejemplos, el pH de la solución que comprende las pilas de grafito y grafito separado se ajustó a pH 5. Esta solución acidificada se mezcló después con 50 ml de un oligómero de siloxano con funcionalidad aminoalquilo (Hydrosil 2627, Evonik). Después se añadieron 200 ml de un oligómero de siloxano con función epoxi (Hydrosil 2909, Evonik) a la solución mixta que contenía grafito, las pilas de grafito y el oligómero de siloxano con funcionalidad aminoalquilo.

La reducción en la resistencia de contacto se atribuye a la alta conductividad del recubrimiento a base de grafito. Los resultados también muestran que la resistencia de contacto del sustrato Hilan no recubierto fue mucho menor que la del acero inoxidable no recubierto y los sustratos ECCS, y que el sustrato Hilan recubierto exhibió la mejor resistencia de contacto de todos los sustratos probados.

Tabla 1

Ejemplo	Sustrato	Recubierto (S/N)	ICR ($m\Omega \cdot cm^2$)
1	Hilan	N	61,86
2	ECCS	N	555,58
3	SS304L	N	566,52
4	SS316L	N	469,64
5	Hilan	S	11,05
6	ECCS	S	21,17
7	SS304L	S	25,88
8	SS316L	S	26,80

El rendimiento de corrosión del sustrato de acero inoxidable recubierto se determinó mediante el uso de voltamperometría de barrido lineal (LSV) a una temperatura de 80 °C. El electrolito que se usó para el experimento fue ácido sulfúrico 1 M dopado con 2 ppm de F^- . El sustrato de acero inoxidable recubierto se dejó equilibrar con el electrolito durante 30 minutos. Una vez que la temperatura y el voltaje del circuito abierto se mantuvieron constantes, se obtuvo una curva LSV mediante barrido del voltaje de -0,5 V a 1,5 V a una velocidad de barrido de 1 mV por segundo. La curva de corriente contra voltaje

5 resultante se trazó en una escala logarítmica. El análisis de Tafel se realizó en la curva de manera que los resultados de la prueba de rendimiento de corrosión podrían informarse en términos de velocidad de corrosión (mm/año). Los resultados de la corrosión se obtuvieron para el acero inoxidable recubierto y no recubierto (SS304L y SS316L), el acero niquelado (Hilan®) y los sustratos de acero recubierto con cromo electrolítico (ECCS). Los resultados del rendimiento de corrosión se muestran en la Tabla 2. Los Ejemplos 13-16, que no forman parte de la invención, se refieren a sustratos provistos de recubrimientos a base de grafeno en los que el grafeno y las pilas de grafeno se funcionalizaron con oligómeros de siloxano organofuncionales. Estos recubrimientos a base de grafeno se corresponden con los recubrimientos a base de grafeno de los Ejemplos 5-8.

10 Los resultados de las pruebas de rendimiento de corrosión muestran que el sustrato de Hilan no recubierto exhibió la tasa más alta de corrosión de todos los sustratos probados. Los resultados también muestran que la velocidad de corrosión para los sustratos recubiertos es mucho menor que la de los sustratos no recubiertos, y que el sustrato de acero inoxidable recubierto (SS304L) exhibió la tasa más baja de corrosión.

15 Tabla 2

Ejemplo	Sustrato	Recubierto (S/N)	Tasa de corrosión (mm / año)
9	Hilan	N	114,1
10	ECCS	N	33,47
11	SS304L	N	0,716
12	SS316L	N	0,535
13	Hilan	S	0,0114
14	ECCS	S	0,402
15	SS304L	S	0,0001962
16	SS316L	S	0,008593

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar una composición a base de grafeno, que comprende las etapas de:
- 5
- someter una composición que contiene agua y un precursor de grafeno a un tratamiento mecánico y a un tratamiento químico para formar grafeno,
 - en donde el tratamiento químico comprende las etapas de mezclar la composición con un oxidante y un ácido;
 - separar el grafeno de la composición tratada mecánica y químicamente para formar una composición a base de grafeno,
 - 10 - mezclar la composición con un primer agente de acoplamiento que sea capaz de reaccionar con el grafeno y un segundo agente de acoplamiento que sea capaz de reaccionar con el grafeno y el primer agente de acoplamiento,
 - en donde el primer agente de acoplamiento y/o el segundo agente de acoplamiento comprende un organosilano o un siloxano organofuncional
 - 15 - en donde el grafeno se forma al someter la composición que comprende agua y el precursor de grafeno a al menos dos tratamientos mecánicos,
 - en donde los tratamientos mecánicos comprenden molienda con bola en húmedo y sonicación, y
 - en donde la composición se mezcla con el primer agente de acoplamiento y/o el segundo agente de acoplamiento como parte del tratamiento químico antes de la etapa de separar el grafeno de la composición tratada mecánica y químicamente.
 - 20
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición que contiene agua y el precursor de grafeno se somete a un primer tratamiento mecánico, un tratamiento químico y después un segundo tratamiento mecánico.
- 25
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el organosilano es preferentemente un hidroxisilano, un epoxisilano o un aminosilano.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el siloxano organofuncional es preferentemente un oligómero de siloxano organofuncional.
- 30
5. Método de acuerdo con la reivindicación cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición que contiene agua y el precursor de grafeno se somete a un tratamiento térmico y/o electromagnético.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65