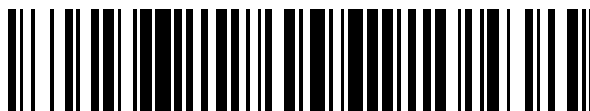


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 848**

51 Int. Cl.:

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2016 PCT/DE2016/000141**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2016 WO16177355**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2016 E 16723929 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 3291912**

54 Título: **Membrana que contiene carbono para la separación de agua y gas**

30 Prioridad:
07.05.2015 DE 102015005732

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2020

73 Titular/es:
**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)
52425 Jülich, DE**

72 Inventor/es:
**VAN GESTEL, TIM y
GUILLON, OLIVIER**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 743 848 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

Membrana que contiene carbono para la separación de agua y gas

La invención se refiere a una membrana que contiene carbono, en especial a una membrana que comprende óxido de grafito o grafito, que se puede emplear especialmente para la separación de agua o gas.

5 Estado de la técnica

Las membranas de separación se pueden presentar en principio como capas porosas o no porosas. En el caso de las membranas de separación se diferencia entre membranas homogéneas y asimétricas. En este caso, las membranas homogéneas presentan configuración muy delgada, para presentar una permeabilidad por superficie lo más elevada posible. No obstante, en estas membranas delgadas, la estabilidad mecánica es frecuentemente insuficiente. Por el contrario, en el caso de membranas asimétricas, sobre una subestructura porosa estable mecánicamente, con permeabilidad elevada, se dispone una capa de separación muy delgada.

Los procesos de separación se pueden clasificar según las fases que participan en los mismos (sólidas, líquidas, gaseosas), y encuentran una amplia difusión en la aplicación industrial. Con cada vez mayor frecuencia, los procesos de membrana se consideran también como alternativa para procedimientos de separación convencionales, como por ejemplo la destilación, la cristalización, la separación criogénica, la adsorción, o también la extracción. Sin embargo, el empleo está desfavorablemente limitado debido a la escasez existente de membranas apropiadas, que presenten por una parte las propiedades de separación necesarias, y simultáneamente soporten condiciones de reacción duras (temperaturas elevadas, presiones elevadas, vapor de agua, gases corrosivos, líquidos agresivos).

Las membranas empleadas comercialmente en procesos de separación hasta la fecha comprenden generalmente un material polimérico, que presenta ciertos inconvenientes respecto a la escasa estabilidad mecánica, térmica y química, y, por lo tanto, es empleable solo con limitaciones.

Por otra parte, ya son conocidas membranas cerámicas microporosas, que presentan una capa funcional de zeolita, sílice (SiO₂) o carbono, así como las denominadas membranas de SiO₂ híbridas, que presentan también átomos de carbono, además de SiO₂. Estas membranas se proponen como alternativa a membranas de polimerización. Son empleables en un amplio ámbito de aplicación, y además presentan una vida útil claramente más elevada. Frecuentemente, éstas son resistentes frente a la mayor parte de disolventes orgánicos, y regularmente estables a temperaturas hasta aproximadamente 300°C en el caso de membranas híbridas y, en caso dado, también a temperaturas aún más elevadas.

En especial las membranas de zeolita son apropiadas, tanto a escala de ensayo como también a escala industrial, para el empleo en procesos de separación de disolventes, por ejemplo en la fase líquida (pervaporación (PV)) o en la fase de vapor (permeación de vapor, en inglés Vapour Permeation (VP)). Algunas de estas membranas muestran una distribución de tamaños de poro extremadamente limitada alrededor de aproximadamente 0,5 nm, y son especialmente apropiadas para separar agua de todo tipo de disolventes orgánicos. Las membranas de SiO₂ microporosas amorfas son ya conocidas desde hace más de 20 años. Estas membranas presentan generalmente una capa de membrana de SiO₂ con un tamaño de poro < 0,5 nm, que se aplica a través de un proceso sol-gel sobre un soporte mesoporoso, que presenta γ-Al₂O₃. Desde su aparición, estas membranas han despertado un interés creciente, ya que presentan propiedades de separación suficientemente buenas para la separación tanto de agua como también de gas.

Una de las propiedades características de tales membranas de separación de gas microporosas cerámicas es el transporte de gas activado térmicamente. Se descubrió que, para membranas de alta calidad, el flujo gaseoso J (en inglés flux) a través del material microporoso aumenta como función de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$J = J_0 \exp(-E_{act} / RT)$$

con J = flujo gaseoso (mol m⁻² s⁻¹), J₀ = coeficiente dependiente de la temperatura (mol m⁻² s⁻¹), R = constante de gases (J mol⁻¹ K⁻¹), T = temperatura (K) y E_{act} = energía de activación (kJ mol⁻¹).

La determinación de energías de activación para el transporte de gases en membranas de separación de zeolita y membranas de separación de SiO₂ amorfas ha mostrado que existe una relación entre la energía de activación para la difusión y el tamaño de poro y la calidad de la membrana de separación. En general, la energía de activación en poros pequeños es mayor que en poros grandes. Además, la energía de activación para una determinada membrana de separación aumenta con su calidad. En este caso, una membrana de calidad elevada se considera como una membrana sin grietas u otros defectos (por ejemplo poros grandes) y con distribución de tamaños de poro

limitada. En el caso de membranas microporosas cerámicas de alta calidad, el valor E_{act} para los gases que se difunden, como por ejemplo He o H₂, se sitúa generalmente por encima de 10 kJ mol⁻¹.

Además se descubrió que las membranas de separación con una energía de activación elevada para la difusión para las moléculas de gas más reducidas, como por ejemplo He o H₂, presentan propiedades de tamiz molecular, es decir, la permeación aumenta con tamaño decreciente de las moléculas de gas, es decir, N₂ < CO₂ < H₂ < He. De este modo, tales membranas de separación presentan regularmente una selectividad frente a gases elevada para las moléculas de gas más reducidas (He, H₂).

No obstante, tanto las membranas de zeolita como también las membranas amorfas basadas en SiO₂, que se habían propuesto como posibles alternativas a membranas poliméricas, presentan el inconveniente de que son resistentes de manera muy limitada frente a disoluciones ácidas y alcalinas. Además, se ha comprobado que un número de membranas de zeolita, y en especial las clásicas membranas de SiO₂ amorfas no son resistentes a largo plazo frente a condiciones hidrotérmicas.

Debido a la especial sensibilidad del material frente a agua, el empleo de membranas de SiO₂ amorfas en la práctica está limitado regularmente a aplicaciones en seco. Para aumentar la estabilidad del material se produjo una variedad de membranas de SiO₂ modificadas. Estas membranas se aplicaron igualmente a través de un proceso sol-gel sobre un soporte mesoporoso que presenta γ -Al₂O₃.

Además de SiO₂ amorfo, a modo de ejemplo éstas comprendían también óxidos, como por ejemplo ZrO₂ o TiO₂, o metales, como por ejemplo Ni o Co, como segundo componente. Sin embargo, tampoco de este modo se pudieron obtener membranas apropiadas con una estabilidad suficiente y una distribución de tamaños de poro apropiada para la separación de agua o gas.

Entre tanto, también son conocidas membranas de SiO₂ híbridas que contienen carbono, con una resistencia mejorada frente a agua líquida y vapor de agua a temperaturas hasta 150°C (Hybisi®). Sin embargo, debido al carácter de SiO₂ parcial de estas membranas, el ámbito de aplicación está igualmente limitado en la práctica. Además, también la estabilidad térmica está limitada hasta como máximo 300°C, lo que limita las posibilidades de aplicación en la separación de gases. Tales membranas tampoco pueden separar regularmente las moléculas de gas más reducidas (He, H₂) de otras moléculas de gas (por ejemplo CO₂, N₂, CH₄) por medio de un proceso de tamizado molecular, ya que el tamaño de poro supera típicamente 0,5 nm.

Recientemente, grafeno y óxido de grafeno reciben una enorme atención como posible material de membrana. En este caso, grafeno y óxido de grafeno se pueden considerar como una membrana que presenta configuración en un grosor de solo una capa atómica estrictamente. Por lo tanto, éstas constituyen las membranas más delgadas producidas artificialmente en general.

Se entiende por grafeno una capa de carbono 2-dimensional, monocapa, a partir de carbono en hibridación sp² en la que los átomos de carbono están dispuestos en una estructura de panal. El óxido de grafeno representa la forma de grafeno correspondientemente funcionalizada, en la que están depositados grupos que contienen oxígeno, como por ejemplo hidroxilo, epóxido, carbonilo, carboxilo, lactona y quinona, tanto en los bordes como también en el plano. El óxido de grafeno presenta carbono en hibridación tanto sp² como también sp³.

Se supuso que el grafeno y las capas de óxido de grafeno no son permeables para líquidos ni para gases, incluyendo la molécula de gas más reducida, helio. Por lo tanto, para llegar a una membrana permeable se propuso dotar tal membrana de pequeñas perforaciones, que se pueden realizar, a modo de ejemplo, mediante procesos de corrosión.

Ya en 2013 se presentó por Lockheed Martin una membrana perforada, Perforene™, que presentaba una configuración en un grosor de solo 1 capa atómica, está constituida por una capa de grafeno y presenta orificios con un diámetro de aproximadamente 1 nm. Como ventajas de esta membrana se citan:

- a) es resistente frente a valores de pH elevados, agentes de limpieza agresivos;
- b) es empleable a temperaturas elevadas;
- c) presenta una buena acción de separación;
- d) presenta un flujo mejorado de agua y, de este modo, ahorra energía;
- e) es eléctricamente conductiva e hidrófoba, con lo cual resulta una tendencia descendente a la obturación en aplicaciones reales.

Sin embargo, hasta el momento no se conoce aún ningún método para controlar exactamente la formación de poros. Otros requisitos tecnológicos son, por ejemplo, la fabricación a escala industrial de tales membranas y su robustez.

5 Alternativamente se propuso ya apilar algunas capas de grafeno u óxido de grafeno para llegar al denominado grafeno u óxido de grafeno de pocas capas. En tanto las capas se apilen de manera compacta y densa, se forman nanocanales laterales, que pueden ser atravesados por moléculas reducidas, como por ejemplo He, H₂ o agua, pero que es impenetrable para moléculas mayores. Normalmente, y en el ámbito de esta invención, se denominan grafeno, o bien óxido de grafeno de pocas capas, agregados de menos de 10 capas de grafeno, o bien óxido de grafeno. Los estratos con más capas se denominaban regularmente estratos de óxido de grafito, o bien grafito.

10 Además, en los últimos 2 o 3 años se han descrito membranas que presentan capas de óxido de grafeno apiladas y se denominan frecuentemente membranas de óxido de grafeno, y destacan su aptitud principal como membrana de separación. Tales membranas tienen una estructura de almacenamiento comparable a la de grafito, aunque la distancia entre las capas individuales es mayor, por ejemplo debido a los grupos funcionales que contienen oxígeno adionados, y a la intercalación de moléculas de agua. La estructura y la composición exacta de las capas de óxido de grafeno individuales, en contrapartida a las capas de grafeno, no está definida de manera concluyente. A 15 diferencia de grafeno, el óxido de grafeno contiene átomos de carbono sp² y sp³ y, por lo tanto, las capas presentan una estructura no plana, ondulada de manera irregular.

Se puede obtener óxido de grafeno, a modo de ejemplo, a partir de óxido de grafito. En este caso, se entiende por 20 óxido de grafito un compuesto no estequiométrico de carbono, oxígeno e hidrógeno, cuya fórmula molecular varía en gran medida con las condiciones de producción. El óxido de grafito se puede obtener a su vez a partir de grafito bajo empleo de agentes oxidantes fuertes, por ejemplo por medio de los métodos de síntesis conocidos de Brodie, Hummer o Staudenmaier. En la producción de óxido de grafito se oxigenan las capas de grafeno en el grafito, y se obtiene un material hidrófilo. Una propiedad especial del óxido de grafito es que se puede dispersar coloidalmente en agua, lo que conduce a la formación de dispersiones coloidales. El desprendimiento de capas individuales de 25 óxido de grafito, por ejemplo por medio de energía ultrasónica, conduce a óxido de grafeno monocapa.

A modo de ejemplo, en el documento WO 2014/00454 A1 se puede consultar la producción de un revestimiento de grafeno sobre un sustrato cerámico. En ésta se alimenta un sustrato cerámico con una mezcla de grafeno, óxido de grafeno o grafito y un material que presenta silicio a temperaturas entre 750 y 1250°C, en una atmósfera exenta de 30 oxígeno.

Además, por el documento US 2011/0148248 A1 es conocido un dispositivo para la transformación directa de 35 energía térmica en corriente, que presenta, entre otras cosas, un par de superficies distanciadas, así como un gas que se encuentra entre éstas. Debido a su energía térmica, las moléculas de gas provocan un transporte de carga de la primera a la segunda superficie, que pueden presentar grafito o grafeno en una forma de realización especial.

La ruta de producción típica para el tipo de membranas citado anteriormente prevé aplicar estratos de óxido de grafeno individuales sobre un material soporte a través de métodos de filtración en vacío. En el revestimiento se 40 emplea una dispersión coloidal constituida por óxido de grafeno monocapa y agua.

Alternativamente, por H. Huang et al, "Facile one-step forming of NiO and yttrium-stabilized zirconia composite anodes with straight open pores for planar solid oxide fuel cell using phaseinversion tape casting method", Journal of Power Sources 274 (2015) 1114 a 1117, es conocido un procedimiento para el revestimiento de un estrato cerámico con grafito, en el que se aplican sucesivamente una barbotina de grafito y a continuación una barbotina de NiO-YSZ 45 sobre una película soporte, y se añaden éstas a un baño de agua para la solidificación del cuerpo verde.

Aunque las membranas de óxido de grafeno de una o varias capas producidas ya a escala de ensayo presentan propiedades muy ventajosas, actualmente éstas no son suficientemente interesantes para campos de aplicación comerciales, ya que conllevan aún algunos inconvenientes. A éstos pertenecen:

- 45 a) las membranas no presentan aún un soporte apropiado que pueda soportar las duras condiciones de operación en aplicaciones industriales (temperaturas elevadas, condiciones hidrotérmicas, gases corrosivos, líquidos agresivos).
- b) Por regla general, las membranas no están unidas sólidamente al soporte.
- c) Las membranas no son estables a presión debido al soporte robusto inexistente.
- 50 d) Las membranas se producen actualmente a través de procedimientos que no se pueden aplicar a una escala industrial de manera arbitraria.
- e) Las membranas aún no presentan actualmente el tamaño ni las dimensiones que se requieren en instalaciones industriales.
- f) Las membranas no presentan acción de tamizado molecular, como por ejemplo las membranas microporosas amorfas conocidas, basadas en SiO₂.

5 En las membranas microporosas cerámicas conocidas por la literatura (por ejemplo SiO_2 amorfo, SiO_2 híbrido que contiene carbono, carbono), el estrato mesoporoso contiene generalmente óxido de γ -aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de circonio (ZrO_2), óxido de silicio (SiO_2) o mezclas de los materiales citados anteriormente, que se pueden producir, a modo de ejemplo, a través de un proceso de revestimiento sol-gel. No obstante, estos estratos presentan regularmente una estabilidad química ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2), térmica (TiO_2 , ZrO_2) o hidrotérmica (todas apenas limitada).

Por el documento WO 2009/1179778 A1 es ya conocida una membrana compuesta de varias capas para la separación de gases selectiva, en la que se aplica un estrato funcional hermético a gases constituido por un material de conductividad mixta sobre un soporte poroso de varias capas.

10 Además, en el documento US 2014/0230653 A1 se describe un procedimiento para la producción de una membrana de óxido de grafeno muy delgada, en el que se conduce óxido de grafeno dispersado a través de un sustrato poroso, mediante lo cual se forma una membrana de óxido de grafeno. Las membranas producidas de este modo presentan un grosor de estrato entre 1,8 y 180 nm. Los propios revestimientos comprenden respectivamente 3 a 30 capas de escamas de óxido de grafeno.

15 Además, las membranas de óxido de grafeno conocidas hasta la fecha se producen a temperatura ambiente o solo a temperaturas ligeramente elevadas hasta 220°C . Debido a los materiales soporte empleados hasta la fecha y/o las propiedades de las membranas de óxido de grafeno, a modo de ejemplo el grosor de estrato, para tales membranas no se pudieron aplicar temperaturas elevadas ($T > 220^\circ\text{C}$) hasta la fecha.

20 Teóricamente, una membrana constituida por pocas capas de grafeno parece especialmente conveniente para la separación de moléculas reducidas (He , H_2) a partir de una mezcla gaseosa (por ejemplo con CO_2 , N_2 , CO o también CH_4), ya que la distancia de estratos intermedios entre capas de grafeno se sitúa en el orden de magnitud de 0,335 nm. Se supone que la distancia de estratos intermedios entre monocapas de óxido de grafeno en óxido de grafeno y óxido de grafito de pocas capas es mayor que entre capas de grafeno. Dependiendo de la presencia de agua (líquida, vapor), en la literatura se informa de distancias de estratos intermedios entre monocapas de óxido de grafeno de 0,6 nm a más de 1 nm.

Tarea y solución

30 La tarea consiste en poner a disposición una membrana que comprende óxido de grafito o grafito para el empleo industrial, que supere las dificultades indicadas en el estado de la técnica y sea empleable en especial también a temperaturas, presiones más elevadas, y bajo condiciones hidrotérmicas. Además, es tarea de la invención crear un procedimiento de producción para la puesta a disposición de tal membrana.

Las tareas de la invención se solucionan mediante una membrana según la reivindicación principal, así como un procedimiento para la producción de tal membrana según la reivindicación adicional. En las reivindicaciones relacionadas con ésta se encuentran configuraciones ventajosas de las membranas o del procedimiento de producción.

35 Objeto de la invención

40 La invención se refiere a un dispositivo de membrana cerámico de varios estratos con una estructura porosa que, según campo de aplicación, puede dejar pasar agua o moléculas de gas más reducidas, como por ejemplo He o H_2 , y separarlas de este modo a partir de una mezcla gaseosa o líquida. A tal efecto, el dispositivo de membrana según la invención presenta un soporte macroporoso, al menos un sustrato intermedio mesoporoso dispuesto sobre el mismo, y al menos un estrato cubriente microporoso dispuesto sobre el estrato intermedio, que comprende óxido de grafito o grafito.

En este caso, según la invención, un sistema soporte estable desde el punto de vista térmico, químico y mecánico (soporte macroporoso y estrato mesoporoso) se une ventajosamente a una capa cubriente funcional, que comprende óxido de grafito o grafito, para dar un dispositivo de membrana de empleo versátil.

45 En el ámbito de esta invención, se entiende por un estrato cubriente, que comprende óxido de grafito o grafito, una estratificación de grafeno y/o monocapas de óxido de grafeno superpuestas. En este caso, el número de monocapas varía en el intervalo entre aproximadamente 5 y 1000. Bajo la condición de que 1000 monocapas de grafeno presenten un grosor de estrato de aproximadamente 600 nm y 1000 monocapas de óxido de grafeno presenten un grosor de estrato de aproximadamente 1 a 2 μm , el grosor de estrato del estrato cubriente se sitúa típicamente por debajo de 2 μm , ventajosamente incluso por debajo de 300 nm.

Como estrato soporte macroporoso del dispositivo de membrana de varios estratos según la invención se puede emplear, a modo de ejemplo, un soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ poroso, que se puede producir a través de los habituales

5 métodos de tecnología de polvo cerámicos convencionales. No obstante, también pueden emplear los materiales soporte ya conocidos, como por ejemplo dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de circonio (ZrO_2), dióxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ), óxido de silicio (SiO_2), óxido de cerio (CeO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de itrio (Y_2O_3), óxido de gadolinio (Gd_2O_3), carburo de silicio (SiC), carbón o componentes metálicos como soporte. Otros materiales cerámicos apropiados para la estructura soporte son, a modo de ejemplo, mullita, cordierita, zeolita, óxido de bario y titanio (BaTiO_3), nitruro de silicio (Si_3N_4), oxicarbonuro de silicio (SiOC), carbonitruro de silicio (SiCN), nitruro de aluminio (AlN) o mezclas de los materiales citados anteriormente.

10 El soporte macroporoso puede ser monocapa, o bien multicapa. Si están previstos varios estratos macroporosos, la capa dispuesta eliminada del soporte presenta regularmente un tamaño de poro medio menor que la capa intermedia dispuesta más cerca del soporte. Como materiales para las capas macroporosas se pueden emplear los materiales soporte ya mencionados. Los estratos macroporosos se pueden aplicar sobre el soporte con métodos convencionales, como por ejemplo métodos de revestimiento en suspensión o racleado sobre el soporte.

No obstante, los estratos citados anteriormente pueden estar también configurados solo como un estrato soporte graduado.

15 En este caso, el propio soporte se puede presentar en todas las geometrías conocidas, es decir, como estrato plano, como tubo cilíndrico, como fibra hueca, o también como capilar. Para el caso de que el soporte presente la forma de un tubo cilíndrico, una fibra hueca o un capilar, los demás estratos y el estrato cubriente pueden estar dispuestos tanto en el lado interno como también en el lado externo. Además, el propio soporte puede estar configurado también como un elemento multicanal, a modo de ejemplo como placa multicanal o tubo multicanal, o en una estructura de panal.

Entre el estrato soporte macroporoso y el estrato cubriente funcional está dispuesto al menos un estrato intermedio mesoporoso. Éste presenta un tamaño de poro medio menor visto por una parte, y una rugosidad superficial menor por otra parte. El tamaño de poro medio del estrato intermedio mesoporoso dispuesto sobre la capa soporte se sitúa regularmente entre 2 nm y 50 nm.

25 Si están previstos varios estratos intermedios mesoporosos, el estrato intermedio mesoporoso dispuesto alejado del soporte presenta regularmente un tamaño de poro medio y una rugosidad superficial menores que el estrato intermedio dispuesto más cerca del soporte. Ventajosamente, en el caso de varios estratos intermedios mesoporosos, al menos uno presenta un diámetro de poro medio < 5 nm, ventajosamente el que está previsto para el contacto con el estrato cubriente.

30 No obstante, los estratos intermedios mesoporosos citados anteriormente pueden estar configurados también solo como un estrato graduado.

35 Además de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, son materiales apropiados para un estrato mesoporoso dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de circonio (ZrO_2), dióxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ), óxido de silicio (SiO_2), óxido de cerio (CeO_2), óxido de magnesio (MgO), óxido de itrio (Y_2O_3), óxido de gadolinio (Gd_2O_3), óxido de cinc (ZnO), óxido de estaño (SnO_2), mullita, cordierita, zeolita, Metal-Organic Framework materials (MOF), arcilla, óxido de bario y titanio (BaTiO_3), carbón, carburo de silicio (SiC), nitruro de silicio (Si_3N_4), oxicarbonuro de silicio (SiOC), carbonitruro de silicio (SiCN), nitruro de aluminio (AlN) o mezclas de los materiales citados anteriormente.

40 La capa mesoporosa se puede aplicar igualmente con métodos convencionales, como por ejemplo el revestimiento con una dispersión coloidal, un proceso de revestimiento sol-gel o una síntesis hidrotérmica, sobre el estrato macroporoso. A tal efecto se emplean ventajosamente partículas con diámetros de partícula medios de 5 a 200 nm junto con aglutinantes típicos, por ejemplo alcohol polivinílico, polietilenglicol o compuestos de celulosa disueltos en agua. Debido a los tamaños de partícula reducidos necesarios para el material de partida, regularmente ya no son apropiados materiales metálicos para la producción de capas mesoporosas. Tras el proceso de revestimiento se efectúa un secado a temperaturas hasta 100°C . Tras el proceso de secado se efectúa un paso de tratamiento térmico a temperaturas hasta por encima de 300°C , para calcinar la capa.

50 En una configuración ventajosa de la invención se aplica un estrato mesoporoso que comprende dióxido de circonio estabilizado con 8 % en moles de óxido de itrio (8YSZ) a través del procedimiento Dip-Coating (revestimiento por inmersión) sobre un soporte macroporoso. Se ha mostrado que tal estrato soporta intacto temperaturas hasta 1000°C . Se requieren temperaturas en el intervalo 500°C a 900°C para provocar ventajosamente una reducción completa de óxido de grafeno mediante un tratamiento a alta temperatura en un paso de procedimiento posterior.

El dispositivo de membrana presenta en especial al menos un soporte macroporoso con poros en el intervalo > 50 nm, así como al menos una capa intermedia mesoporosas con poros en el intervalo 2 nm a < 50 nm en el caso de un grosor de estrato entre 0,1 y 10 μm .

5 El estrato cubriente microporoso del dispositivo de membrana cerámico de varios estratos según la invención presenta poros regulares en el intervalo de 0,3 a 1,5 nm. El grosor de estrato de este estrato se sitúa regularmente en menos de 2 μm , preferentemente entre 5 nm y 1 μm , ventajosamente entre 5 nm y 300 nm. En este caso, el tamaño de poro de este estrato se determina esencialmente mediante la distancia de estrato intermedio de las capas de grafeno, o bien óxido de grafeno, del estrato cubriente.

10 Para la aplicación del estrato cubriente microporoso sobre el estrato cubriente mesoporoso, ésta se reviste con una dispersión coloidal, constituida por partículas de óxido de grafeno monocapa y agua. Como método de aplicación entra en consideración un revestimiento por inmersión (Dip-Coating). Aparte de las dispersiones acuosas, también se pueden emplear dispersiones constituidas por partículas de óxido de grafeno y disolventes polares orgánicos, como por ejemplo alcoholes, éteres, éteres cíclicos (THF, DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Tras la aplicación de las partículas de óxido de grafeno se efectúa un secado a temperaturas hasta 200°C. Tras el secado sigue un tratamiento térmico a temperaturas hasta 450°C para provocar la unión necesaria del estrato cubriente con el estrato mesoporoso, y para la mejora de la estabilidad estructural del estrato cubriente.

15 Durante el proceso de secado y de tratamiento térmico, el estrato cubriente tiende regularmente a la rotura. Este efecto limita el grosor del estrato cubriente. Si se aplica un estrato cubriente especialmente grueso, se ofrece realizar esto en varios pasos de procedimiento. En este caso, el segundo paso se puede efectuar tan pronto el estrato aplicado en el primer paso se ha secado, y en caso dado calcinado. En este caso, con este paso de aplicación se pueden obtener típicamente grosores de estrato hasta 100 nm respectivamente.

20 Según la invención se aplica una dispersión coloidal, constituida por partículas de óxido de grafeno monocapa y agua, sobre la capa mesoporosa a través del procedimiento Dip-Coating. Se ha mostrado que el procedimiento Dip-Coating proporciona un estrato cubriente que comprende capas de óxido de grafeno muy homogéneas y compactas. Además, el procedimiento de revestimiento por inmersión es un método de revestimiento que posibilita producir membranas en todos los tamaños y dimensiones, y que se puede aplicar a una escala industrial. Sigue un paso de secado a una temperatura de aproximadamente 25°C. A continuación, la capa cubriente se calina bajo aire, preferentemente a una temperatura de más de 200°C, por ejemplo a 300°C, o también como máximo hasta 450°C. Mediante este paso de procedimiento térmico se obtiene por una parte un estrato cubriente robusto y estable térmicamente, que también presenta además una muy buena unión con el estrato intermedio mesoporoso situado por debajo.

30 Para impedir el peligro de rotura del estrato cubriente se propone revestir el estrato intermedio mesoporoso con un estrato muy delgado que comprende óxido de grafito, o en caso dado óxido de grafeno de pocas capas. A tal efecto se puede emplear en especial una dispersión coloidal altamente diluida que comprende partículas de óxido de grafeno monocapa. En este caso, se entiende por una dispersión coloidal altamente diluida partículas de óxido de grafeno monocapa. En este caso, se entiende por dispersión coloidal altamente diluida una dispersión con una proporción de producto sólido entre 20 y 2000 mg/litro, preferentemente entre 200 y 400 mg/litro.

35 El estrato aplicado presenta preferentemente un grosor de estrato de menos de 2 μm , preferentemente incluso solo un grosor de estrato en el intervalo entre 5 nm y 1 μm , y de modo especialmente ventajoso en el intervalo entre 5 nm y 300 nm.

El dispositivo de membrana producido según el procedimiento antes citado presenta típicamente un estrato cubriente que comprende predominantemente óxido de grafito u óxido de grafeno de pocas capas.

40 Las capas de óxido de grafeno individuales del estrato cubriente presentan regularmente una distancia de estrato intermedio de 0,6 nm a 1,3 nm, según humedad. El propio óxido de grafeno es hidrófilo. Por lo tanto, tal capa funcional es apropiada en especial para tareas de separación, en las que se debe separar agua de otras moléculas mayores en el líquido o la fase gaseosa.

45 El óxido de grafito funcional o el estrato de óxido de grafeno de pocas capas es también apropiado para la separación de gases clásica. La ventaja de tal estrato consiste en que la distancia entre las capas individuales se puede ajustar ventajosamente mediante adaptación de la humedad. Se ha mostrado que la membrana es selectiva para He y H₂ bajo condiciones anhidras. Se retienen moléculas mayores. Bajo condiciones de humedad, las moléculas de agua se intercalan entre las capas de óxido de grafeno. De este modo, la membrana es capaz de separar selectivamente moléculas de gas hidrosolubles de moléculas menos solubles. En este caso, el CO₂ hidrosoluble puede penetrar, por ejemplo, a través de la membrana, mientras que las moléculas menos solubles, como por ejemplo N₂, se retienen más.

No obstante, según aplicación, en lugar de un estrato cubriente que comprende óxido de grafito u óxido de grafeno de pocas capas, también es deseable una configuración con un grafito presente al menos parcial o completamente, o un estrato cubriente de grafeno de pocas capas.

- La reducción al menos parcial del estrato cubriente y la formación de una estructura similar a grafito parecen muy interesantes. El grafito está constituido por átomos de carbono en hibridación sp^2 , que están unidos mediante enlaces C-C muy estables. La hibridación sp^2 y los electrones π deslocalizados presentes en la misma explican no solo la conductividad eléctrica del grafito. El grafito recibe también una estructura sensiblemente estable desde el punto de vista químico, y es mucho más estable frente a descomposición térmica en comparación con óxido de grafito. La presencia de carbono en hibridación sp^3 y grupos funcionales que contienen oxígeno en capas de óxido de grafeno conduce generalmente a que éstos se desestabilicen térmica y químicamente. En estos puntos comienzan habitualmente la descomposición térmica (oxidación con aire) y la corrosión (por ejemplo con vapor de agua) del material.
- 5
- 10 A modo de ejemplo, se pudo mostrar que las partículas de óxido de grafeno se descomponían ya en fragmentos menores tras un tratamiento hidrotérmico con vapor de agua a 200°C durante un intervalo de tiempo de 10 horas. Por lo tanto, es aconsejable transformar el estrato cubriente en material similar a grafito con carbono predominantemente en hibridación sp^2 durante la producción, cuando se desea una aplicación para una separación de gases a temperaturas más elevadas y el empleo de vapor de agua.
- 15 Independientemente de la mejora de la estabilidad, también se descubrió que una reducción térmica del estrato cubriente de óxido de grafito a temperaturas elevadas puede conducir a una clara mejora de la permeación a gases del gas permeante. Tras tal reducción térmica se obtiene un material que presenta solo proporciones insignificantes de grupos funcionales. No obstante, menos grupos funcionales significan también menos impedimentos estéricos en el paso del gas permeante a través de los microcanales entre las capas aisladas, y con ello una permeabilidad a gases elevada.
- 20
- Para estos casos, la invención prevé que el estrato cubriente producido previamente, que comprende óxido de grafito u óxido de grafeno de pocas capas, se someta junto con el estrato soporte y los estratos intermedios mesoporosos a un paso de reducción, en el que el óxido de grafeno del estrato cubriente se reduce al menos parcialmente para dar grafeno.
- 25 En este caso, una reducción de óxido de grafeno se puede efectuar por vía tanto química como también térmica. En la reducción química se emplea un agente reductor, por ejemplo hidrazina, $NaBH_4$, HI o ácido ascórbico, a temperaturas hasta 200°C. En este caso, la reducción química de óxido de grafeno se puede efectuar tanto en partículas de óxido de grafeno en la dispersión coloidal como también en un estrato de óxido de grafito aplicado sobre el soporte.
- 30 Para una reducción térmica completa son necesarias temperaturas elevadas entre 500 y 900°C. Sin embargo, el óxido de grafito es poco estable térmicamente, y en principio se transforma en CO, CO_2 , agua y grafito a partir de 200°C. Aunque en la práctica existe un ámbito de temperaturas relativamente ancho, en el que tiene lugar esta reacción, y es obvio que un tratamiento a temperaturas más elevadas conduce a la descomposición parcial del material de partida.
- 35 Por lo tanto, se propone realizar la eliminación de grupos que contienen oxígeno del estrato cubriente en vacío o bajo atmósfera reductora (por ejemplo en una mezcla de H_2 y Ar). El calentamiento de óxido de grafeno en atmósfera inerte conduce teóricamente a una transformación en grafeno puro y a una eliminación de agua y oxígeno. Sin embargo, no está claro qué mecanismos de reacción tienen lugar en este caso. Sin embargo, en la práctica no se obtiene grafeno perfecto, más bien un óxido de grafeno reducido parcialmente. Además son necesarias temperaturas elevadas en el intervalo entre 500 y 900°C para eliminar grupos funcionales que contienen oxígeno, para obtener de este modo grafeno completamente reducido.
- 40
- En óxido de grafeno, los grupos carboxilo, carbonilo y lactona se pueden reducir a aproximadamente 450°C. Los grupos quinona se descomponen regularmente entre 500 y 900°C. Por encima de 900°C también comienzan a descomponerse los grupos hidroxilo. Los grupos carboxilo, carbonilo, lactona y quinona parecen ser responsables de reacciones con vapor de agua. En el caso de óxido de grafito, que se redujo térmicamente en una atmósfera de H_2/Ar , los grupos citados anteriormente se descomponen y se expulsan mediante calentamiento a temperaturas entre 500 y 800°C, con lo cual se puede obtener un material claramente más inerte.
- 45
- Alternativamente, la transformación de óxido de grafito a grafito se puede realizar también en una atmósfera que contiene carbono (por ejemplo acetileno), pudiendo tener lugar un proceso de autorregeneración. Otros posibles métodos son, a modo de ejemplo, el tratamiento en presencia de plasma de hidrógeno, un pulso lumínico fuerte (por ejemplo xenón) o de microondas.
- 50
- La selección del procedimiento a través del cual se puede obtener la reducción depende, entre otras cosas, de la selección de material del estrato soporte empleado y de los estratos intermedios. En tanto éstos no soporten las temperaturas elevadas necesarias para la reducción, por ejemplo debido a las inestabilidades de fases u otras reacciones térmicas, se puede recurrir a la reducción química.
- 55

En una configuración ventajosa del dispositivo de membrana de varios estratos según la invención, el estrato intermedio mesoporoso comprende dióxido de circonio, en especial dióxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ), y ventajosamente el denominado 8YSZ, que es estable térmicamente en medida especial, y posibilita una reducción térmica a hasta 1000°C.

5 En el ámbito de la invención se descubrió que la utilización y el empleo de un soporte térmicamente estable, cerámico o metálico, o bien de un sistema soporte, conduce a que el estrato cubriente que comprende óxido de grafeno o grafeno se pueda tratar térmicamente de modo ventajoso como verdadero estrato funcional del dispositivo de membrana cerámico. En la producción de una membrana microporosa es de importancia decisiva un paso de
10 tratamiento térmico. Solo en tal paso de procedimiento se produce la unión necesaria entre el estrato microporoso y el estrato subyacente. Tan pronto tal unión es insuficiente o incluso no está presente, existe el peligro de que la membrana se desprenda durante el funcionamiento y ya no se pueda asegurar el funcionamiento del dispositivo de membrana.

Otra ventaja de un soporte, o bien un sistema soporte estable térmicamente consiste en que, a través del mismo, la
15 reducción de óxido de grafeno para dar grafeno dentro del estrato cubriente, necesaria para algunos casos de aplicación, que se puede realizar solo a temperaturas elevadas, se puede efectuar directamente y de manera ventajosa junto con el sistema soporte de varios estratos que comprende el estrato soporte, así como uno o varios estratos macro- y mesoporosos.

La reducción de óxido de grafeno se puede obtener en principio con métodos químicos, así como térmicos. En este
20 caso, los procedimientos de producción conocidos por el estado de la técnica, debido a la baja estabilidad térmica de los materiales soporte y/o las propiedades de las membranas de óxido de grafeno, tenían que recurrir hasta la fecha a los pocos métodos practicables de reducción química, mientras que en el dispositivo de membrana según la invención se puede aplicar ventajosamente la reducción térmica.

Ventajosamente, el dispositivo de membrana de varios estratos, en especial cerámico, no solo es estable
25 químicamente, sino que también resiste regularmente presiones elevadas y temperaturas hasta 1000°C, según soporte.

De este modo, el dispositivo de membrana de varios estratos según la invención se puede emplear en especial para la separación industrial de agua o gases, como por ejemplo He o H₂.

Para resistir las condiciones de temperatura, corrosión y presión típicas dominantes en procesos de separación
30 industriales, en el dispositivo de membrana de varios estratos según la invención, el estrato funcional de óxido de grafito, o bien grafito, se dispone en un sustrato soporte estable químicamente y a presión, poroso, cerámico. Un tratamiento térmico de ambos componentes conduce a que se forme un compuesto estable mecánicamente entre el estrato de membrana activo y el estrato soporte. La membrana de separación obtenida de este modo, constituida en varios estratos (graduada) es robusta mecánicamente y estable a alta temperatura y presión. Ésta es resistente
35 frente a la mayor parte de productos químicos, en especial frente a todos los tipos de líquidos orgánicos, así como ácidos (no fuertemente oxidantes) y lejías.

El dispositivo de membrana de varios estratos según la invención, con su estrato de óxido de grafito, o bien grafito,
40 funcional microporoso, es apropiado ventajosamente para el empleo en la separación, o bien purificación de agua, o también para la separación de gases. Los procedimientos en los que se puede emplear ventajosamente el dispositivo de membrana multicapa según la invención son, a modo de ejemplo, la pervaporización (PV), la permeación de vapor (en inglés VP), la nanofiltración (NF) o la separación de gases.

Se ha mostrado que el dispositivo de membrana cerámico de varios estratos según la invención, según formación
con un estrato cubriente que comprende óxido de grafito o grafito, es ventajosamente permeable para agua, H₂ y He, retiene moléculas mayores y compuestos en forma líquida o gaseosa.

Se descubrió que el flujo de He und H₂ del dispositivo de membrana según la invención sigue la ecuación de
45 Arrhenius conocida $J = J_0 \exp(-E_{act} / RT)$.

Este comportamiento es típico de membranas microporosas de alto valor cualitativo con poros muy reducidos (< 0,5
nm) y una distribución de tamaños de poro muy limitada. Es igualmente sabido que las membranas con transporte de gas activado térmicamente presentan regularmente propiedades de tamiz molecular y muestran grandes factores de separación.

50 Las membranas de óxido de grafeno comparables por el estado de la técnica no muestran propiedades de tamiz molecular hasta la fecha, lo que podría indicar la presencia de defectos en estas membranas o en la cubierta inhomogénea del material soporte. En este sentido, la aparición de este transporte activado y de las propiedades de tamiz molecular del dispositivo de membrana según la invención puede ser un indicio de que la calidad y la

homogeneidad del estrato cubriente, debido al sistema soporte graduado con al menos un estrato intermedio mesoporoso, como base del estrato cubriente en el dispositivo de membrana según la invención, es claramente más elevado que en las membranas de óxido de grafeno conocidas hasta la fecha.

5 En el dispositivo de membrana según la invención es ventajoso además adaptar las distancias entre las capas de óxido de grafeno o grafeno individuales al estrato cubriente, mediante lo cual se puede variar activamente el comportamiento de permeabilidad de las membranas. En el caso de capas de óxido de grafeno en la capa cubriente, la distancia entre las capas de óxido de grafeno individuales se puede ajustar, a modo de ejemplo, mediante el ajuste de la humedad de los gases implicados. Otra posibilidad de distancias de estrato intermedio se puede efectuar a través del empleo de agentes reticulantes (Cross-linking), que fijan regularmente las distancia entre las
10 capas individuales. En este caso, una reticulación de las capas individuales se puede efectuar mediante la reticulación de grupos reactivos individuales de las capas de óxido de grafeno. Si se emplea un agente reticulante inorgánico, entre las capas se mantienen reticulaciones durante una reducción térmica de óxido de grafeno en grafito.

15 El estrato cubriente del dispositivo de membrana según la invención se puede reducir y oxidar de nuevo ventajosamente de manera reversible con ayuda de pasos de procedimiento térmicos. Partiendo de una capa de óxido de grafeno, una reducción conduce regularmente a un estrato de óxido de grafeno parcialmente reducido hasta un estrato de grafito. Una oxidación invierte estos procesos correspondientemente. De este modo, por una parte se pueden ajustar correspondientemente de modo selectivo las propiedades hidrófilas, o bien hidrófobas de las membranas, y ipor otra parte la permeabilidad a gases.

20 A modo de ejemplo, un estrato cubriente que presenta óxido de grafeno, que se trató a 300°C en aire, muestra en primer lugar propiedades hidrófilas, mientras que, tras un almacenamiento a 750°C en una mezcla de 3 % de H₂ y 97 % Ar, muestra propiedades hidrófobas. De este modo se pudo aumentar simultáneamente la permeación de He y H₂ en el factor 2 a 3.

Tras un tratamiento adicional a 300°C en aire, el estrato cubriente mostraba de nuevo las propiedades hidrófilas iniciales.

25 Parte de descripción especial

Para la aclaración adicional de la invención, ésta se explica más detalladamente por medio de algunas figuras, diagramas y ejemplos de realización, sin que esto deba llevar a una limitación de la invención. Muestran:

la Figura 1: representación esquemática de la estructura del dispositivo de membrana de grafeno, o bien óxido de grafeno, de varios estratos según la invención.

30 La Figura 2: representación esquemática de los pasos de procedimiento alternantes en la producción del dispositivo de membrana según la invención.

La Figura 3: representación esquemática de dos pasos de procedimiento alternativos para una reducción al menos parcial de óxido de grafeno para dar grafeno.

35 La Figura 4: resultados de ensayo de medidas de porosimetría de permeación en un dispositivo de membrana según la invención con dos estratos intermedios mesoporosos diferentes.

La Figura 5: imagen TEM de alta resolución del estrato cubriente de grafeno.

La Figura 6: resultados de ensayo de investigaciones de flujo para He, H₂, CO₂ y N₂ en un dispositivo de membrana según la invención por medio de dos estratos cubrientes diferentes.

40 La Figura 7: aplicación de Arrhenius de los resultados de flujo para He y H₂ para la determinación de las correspondientes energías de activación.

45 En la Figura 1 se representa la sección transversal esquemática de una configuración de la invención. La membrana comprende en superposición un soporte metálico o cerámico poroso 1, un estrato intermedio 2 dispuesto sobre este soporte macroporoso, cerámico, mesoporoso, así como un estrato cubriente 3 microporoso dispuesto sobre este estrato intermedio mesoporoso, que comprende óxido de grafeno, o bien óxido de grafeno o grafeno de pocas capas, o bien grafeno de pocas capas. El soporte macroporoso 1 puede ser monocapa, o estar graduado en varias capas. El estrato intermedio mesoporoso 2 puede ser igualmente monocapa, o bien estar graduado en varias capas.

La Figura 2 muestra esquemáticamente los procesos de producción para el dispositivo de membrana según la invención. En el lado izquierdo (Figura 2a) se representa en primer lugar la aplicación del estrato intermedio

mesoporoso 2 sobre el soporte macroporoso 1, mientras que en el lado derecho (Figura 2b) se representa la aplicación del estrato cubriente funcional 3 sobre el estrato intermedio mesoporoso 2 en un paso de procedimiento siguiente.

5 En la Figura 3 se representan los procedimientos alternativos para la reducción de óxido de grafeno para dar grafeno. Una reducción térmica (lado izquierdo), por ejemplo en vacío, gas inerte o bajo una atmósfera reductora (por ejemplo mezcla de Ar/H₂) requiere temperaturas más elevadas y se puede aplicar solo para dispositivos de membrana, que presentan soporte y estratos intermedios de un material correspondientemente estable a la temperatura. Para materiales no tan estables a la temperatura se ofrece alternativamente una reducción química (lado derecho) con un agente reductor líquido o gaseoso.

10 **Ejemplo de realización 1:**

Producción de una membrana graduada que comprende un soporte macroporoso plano o tubular constituido por α -Al₂O₃, un estrato cubriente mesoporoso constituido por dióxido de circonio estabilizado con 8 % en moles de óxido de itrio (8YSZ) y un estrato cubriente de óxido de grafito microporoso.

15 Los soportes planos están constituidos por una monocapa y presentan tamaños de poro alrededor de aproximadamente 80 nm (determinados a través de porosimetría de mercurio). Los soportes tubulares están configurados como estratos graduados. Los estratos de α -Al₂O₃, que se revisten asimismo con un estrato mesoporoso y un estrato microporoso, presentan un tamaño de poro similar en el intervalo de aproximadamente 70 nm.

En este caso, la producción de los soportes planos comprendía los pasos:

20 1) colado en lámina de una suspensión de polvo de α -Al₂O₃ (Sumitomo AKP-30 Pulver) bajo vacío en placas con un grosor de estrato de aproximadamente 3 mm y el tamaño deseado,

2) sinterización de las placas verdes a temperaturas alrededor de 1100°C,

3) alisado, y

4) pulido de un lado de la placa con una pasta de diamante (Struers, pasta DP 6 μ m y 3 μ m).

25 El grosor de estrato definitivo del soporte poroso producido de este modo asciende aproximadamente a 2 mm. Como soporte tubular se emplearon membranas de α -Al₂O₃ tubulares porosas disponibles comercialmente (Inopor®) con un tamaño de poro en un intervalo que es apropiado para la ultrafiltración. Estos soportes se graduaron, es decir, el material soporte poroso tubular se revistió en el lado interno con otras tres capas de α -Al₂O₃.

30 En este caso, la capa de α -Al₂O₃ superior presenta un tamaño de poro alrededor de 70 nm. Todos los soportes presentaban sellados de vidrio en los externos. La aplicación del estrato cubriente se efectuó sobre soportes de 105 mm y 250 mm de longitud con un diámetro externo de 10 mm y un diámetro interno de 7 mm.

35 Se aplicó un estrato mesoporoso graduado por medio de revestimiento por inmersión, empleándose dos tipos diferentes de líquidos que contenían 8YSZ. El primer líquido comprende una dispersión acuosa con partículas con un tamaño de partícula alrededor de 60 nm (determinado a través de fotodispersión dinámica). El segundo líquido comprende un sol con un tamaño de partícula entre 30 y 40 nm. Se añadió alcohol polivinílico (PVA, 60.000 g/mol), para impedir una fuerte penetración de partículas de 8YSZ durante el paso de revestimiento.

Todos los pasos de revestimiento se llevaron a cabo en un espacio puro. Para proteger los líquidos de influencias del polvo, éstos se purificaron antes de su empleo con ayuda de viales de 0,8 μ m (Whatman FP 30/0.8CA).

40 Para la generación del líquido de revestimiento de la primera capa mesoporosa se dispersaron 4 g de un nano-polvo de ZrO₂ dopado con 8 % de Y₂O₃ disponible comercialmente (8YSZ) (catálogo Sigma Aldrich N° 572349) en 100 ml de una disolución 0,05 M (mol/l) de HNO₃ en agua con ayuda de ultrasonido. Después de tratamiento ultrasónico de 15 minutos se trasladó la dispersión a tubitos de centrifugado y se centrifugó a 6500 rpm durante 4 minutos. Se producen 2 fases con un sedimento sólido a partir de las partículas mayores, así como un líquido sobrenadante, que contiene las nanopartículas deseadas para el revestimiento de la capa mesoporosa. El sobrenadante se retira con una pipeta.

45

En un segundo paso se produjo una disolución de alcohol polivinílico (PVA) en HNO_3 acuosa (0,05 M). A tal efecto se añadieron 3 g de PVA a 100 ml de disolución de HNO_3 , y a continuación se calentó la mezcla a 98°C bajo reflujo (~ 16 horas).

5 El líquido de revestimiento para el primer estrato intermedio mesoporoso se genera entonces mediante mezclado del sobrenadante con la disolución de PVA en proporción 3 a 2.

Los soportes planos se revistieron con el líquido que comprende partículas de 8YSZ a través de revestimiento por rotación por una parte, y a través de revestimiento por inmersión por otra parte. El soporte tubular se revistió en el lado interno a través de dispositivos especiales. Éste comprende una sujeción para el soporte a revestir, así como una abrazadera para una botella con el líquido de revestimiento, que están unidos entre sí a través de un conducto flexible. Mientras el soporte está fijado, el líquido de revestimiento se traslada al soporte mediante elevación de la botella con el líquido. A modo de ejemplo, el nivel de líquido se aumentó con una velocidad de 10 mm/s hasta que el soporte estaba completamente lleno. Después de 30 segundos se redujo de nuevo el nivel de líquido con una velocidad de 10 mm/s. El soporte revestido de este modo se secó aproximadamente 1 hora en aire, y a continuación se trató térmicamente. En un horno convencional se calcinaron las capas en aire a 500°C durante 2 horas. Los pasos de calefacción y enfriamiento se efectuaron con $1^\circ\text{C}/\text{min}$. En una vía de síntesis típica se realizaron dos veces respectivamente los pasos citados anteriormente con revestimiento – secado – calefacción. Con ayuda de investigaciones por medio del microscopio electrónico de barrido (en inglés scanning electron microscope, SEM) se determinó el grosor de estrato del estrato mesoporoso producido en 1 a 2 μm .

20 El tamaño de poro de este estrato de 8YSZ mesoporoso se determinó con ayuda de porosimetría de permeación. La porosimetría de permeación es un método establecido para la caracterización de estratos mesoporosos. Se mide la permeación de un gas, a modo de ejemplo de N_2 , que se conduce a través de la capa porosa. Si el gas se humedece con un líquido condensable, a modo de ejemplo con agua, los poros de la capa se bloquean cada vez más con contenido en humedad creciente, a través de la condensación capilar de líquido dentro de los poros.

25 Basándose en la ecuación de Kelvin se puede determinar el denominado radio de Kelvin (y el diámetro de Kelvin). En la Figura 4 se representa el curso de permeación de N_2 del estrato de 8YSZ mesoporoso en dependencia del diámetro de Kelvin. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente con agua como líquido condensable. La membrana se encuentra en el lado interno de una estructura soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tubular de 250 mm de longitud. Los puntos de medición se indican como cuadrados.

30 El diámetro de Kelvin, que corresponde a 50 % de la permeación original, se puede definir como diámetro de poro medio. Por consiguiente, el estrato de 8YSZ presenta un diámetro de poro medio (d_{50}) de aproximadamente 4 a 4,5 nm. No se encontraron poros con un diámetro de más de 7 nm. Además es visible una distribución de tamaños de poro muy limitada, ya que más del 95 % de los poros presentan un diámetro de menos de 5 nm.

35 El segundo estrato de 8YSZ mesoporoso con un tamaño de poro menor se aplicó con ayuda de un sol acuoso. En un paso de procedimiento típico se añadieron a un matraz Erlenmeyer 50 ml de 2-propanol (Merck, SeccoSolv®, N° de catálogo 100994) a 11,6 g de una disolución de propóxido de circonio (IV) al 70 % en peso (Sigma-Aldrich, N° de catálogo 333972). La mezcla se agitó durante 15 minutos y a continuación se mezcló bajo agitación con 125 ml de una disolución acuosa de HNO_3 1 M. Durante el calentamiento, la mezcla se transformó en primer lugar en una disolución clara y después en un sol. El tamaño de partícula del sol depende del tiempo de calefacción. Después de aproximadamente 18 horas se obtuvo un líquido de revestimiento que es apropiado para el segundo estrato mesoporoso.

40 El sol terminado se mezcla bajo agitación con 1,52 g de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, N° de catálogo 237957) en 175 ml de una disolución acuosa de HNO_3 0,05 M, para obtener dióxido de circonio estabilizado con 8 % en moles de óxido de itrio.

45 En un segundo paso se produjo una disolución de alcohol polivinílico (PVA) en HNO_3 acuoso (0,05 M). A tal efecto se añadieron 3 g de PVA a 100 ml de disolución de HNO_3 , y a continuación la mezcla se calentó a 98°C y a reflujo durante la noche (aproximadamente 16 horas).

El líquido de revestimiento para el segundo estrato mesoporoso se genera entonces mediante mezclado de 5 ml de sol con 20 ml de una disolución acuosa de HNO_3 0,05 M y 20 ml de disolución de PVA.

50 El primer estrato de 8YSZ mesoporoso citado anteriormente, con un diámetro de poro medio de 4 a 4,5 nm, se trató a continuación con el segundo líquido de revestimiento. En este caso se empleó el mismo dispositivo con el que se efectuó el primer revestimiento. Los soportes revestidos se secaron igualmente, en primer lugar 1 hora en el aire, y a continuación se potasificaron como se describe ya anteriormente. Con ayuda de investigaciones por SEM se determinó el grosor de estrato del segundo estrato mesoporoso producido en 200 a 400 nm.

En la Figura 4 se representa también el curso de permeación de N₂ del segundo estrato de 8YSZ mesoporoso en el lado interno de una estructura soporte de α -Al₂O₃ tubular de 250 mm de longitud, determinada mediante porosimetría de permeación. Los puntos de medición se caracterizan como triángulos. Por consiguiente, el segundo estrato de 8YSZ presenta un diámetro de poro medio (d_{50}) de aproximadamente 2 a 2,5 nm. No se encontraron poros con un diámetro de más de 5 nm. Además es visible una distribución de tamaños de poro muy limitada, ya que más del 95 % de los poros presentan un diámetro de menos de 3,5 nm.

Se analizó la estabilidad hidrotérmica del estrato de 8YSZ mesoporoso graduado. Los soportes revestidos se almacenaron durante una semana a 300°C en atmósfera de vapor de agua a 30 bar en un autoclave. A continuación no se pudo determinar ningún tipo de grietas o poros aumentados. Las curvas de las mediciones por porosimetría de permeación no muestran una diferencia significativa con los soportes revestidos antes del almacenamiento.

Una comparación de las investigaciones por SEM en muestras frescas y almacenadas confirmó que no se influyó sobre las capas mediante el traslado a temperaturas elevadas.

Para analizar la estabilidad térmica se calentaron los soportes revestidos a 600°C, 700°C y 800°C durante 2 horas respectivamente. Tampoco en este caso las curvas de las mediciones de porosimetría de permeación muestran una diferencia significativa con los soportes revestidos, que se calcinaron a 500°C durante 2 horas.

Sobre este estrato intermedio de 8YSZ mesoporoso generado en 2 capas (graduado) se aplicó el estrato cubriente que comprendía óxido de grafito a continuación. A partir de grafito se puede producir la dispersión de óxido de grafito requerida con óxido de grafito monocapa según el modo conocido, por ejemplo el método de Hummer. Alternativamente, también se pueden emplear partículas de óxido de grafito de una capa disponibles comercialmente. A modo de ejemplo, a partir de 1 parte de una dispersión de partículas de óxido de grafito monocapa disponible comercialmente, con una concentración de 4 mg/l (Sigma Aldrich N° de catálogo 777676), y 20 partes de agua desmineralizada se forma una dispersión diluida de partículas de óxido de grafito monocapa. A continuación se purificó esta dispersión con un vial de 5 μ m (Whatman FP 30/5.0 CN). El tamaño de partícula medio de las partículas de óxido de grafito de óxido de grafeno ascendía aproximadamente a 500 nm - 1 μ m, medido a través de fotodispersión láser dinámica.

Con ayuda de esta dispersión de revestimiento se pudo aplicar un estrato cubriente de óxido de grafito homogéneo y sin defectos sobre un estrato intermedio de 8YSZ mesoporoso graduado. En sustratos planos se aplicó la dispersión de revestimiento a través de revestimiento por rotación o a través de revestimiento por inmersión. Para el revestimiento de las superficies internas de soportes tubulares, incluyendo las capas intermedias de 8YSZ mesoporosas, se empleó el mismo dispositivo que se empleó ya para la aplicación de los estratos intermedios mesoporosos sobre el soporte.

El nivel de líquido de la dispersión de partículas de óxido de grafeno monocapa diluida se aumentó con una velocidad de 10 mm/s hasta que el soporte estaba completamente lleno con el estrato intermedio mesoporoso. Después de 30 segundos se redujo el nivel de líquido con una velocidad de 10 mm/s. El soporte revestido de este modo con estrato intermedio se secó durante aproximadamente 1 hora en aire, y a continuación se trató térmicamente. En un horno convencional se calentó el soporte revestido en aire a aproximadamente 300°C durante 1 hora. Los pasos de calentamiento y enfriamiento se efectuaron con 1°C/min. En una vía de síntesis típica se realizaron dos veces los pasos citados anteriormente con revestimiento – secado – calefacción en cada caso. Con ayuda de investigaciones por SEM se determinó el grosor de estrato del estrato cubriente producido de este modo en aproximadamente 10 – 20 nm.

La membrana graduada producida de este modo, con un estrato cubriente que comprende predominantemente óxido de grafito es muy hidrófila y muestra una alta permeabilidad para vapor de agua. Se realizaron investigaciones de pervaporación para determinar la selectividad de la membrana para agua frente a una segunda molécula mayor. A tal efecto se empleó isopropanol (IPA), que se utiliza como otra molécula de ensayo mayor. Las investigaciones se realizaron en membranas tubulares con una longitud de 250 mm. La disolución de ensayo comprendía 95 % en peso de IPA y 5 % en peso de agua. Las investigaciones se realizaron a 70°C. La membrana mostraba una permeabilidad al agua muy elevada, mientras que simultáneamente se bloqueó la difusión para la molécula de IPA mayor. El resultado en forma del factor de separación, o bien del flujo de gas, es claramente mejor que en membranas conocidas hasta la fecha. En una investigación representativa se midieron factores de separación de más de 800 en combinación con un flujo gaseoso de 5 kg/m²h a una temperatura de 70°C. En un ensayo de deshidratación igualmente a 70°C se pudo obtener la deshidratación completa de la disolución de IPA que contenía 5 % en peso de agua después de 3 horas.

Ejemplo de realización 2:

En primer lugar se produjo una membrana graduada con un estrato cubriente de óxido de grafito según el Ejemplo de realización 1. Éste se sometió a un tratamiento térmico en un horno convencional en aire a 300°C durante 1 hora.

A continuación se expuso la membrana a un tratamiento térmico ulterior a 750°C en una mezcla de 3 % de H₂ y 97 % de Ar, que condujo a una reducción del estrato cubriente en un estrato de grafito. Esta reducción tuvo lugar en un horno especialmente adaptado, en el que se aplicó en primer lugar un vacío de aproximadamente 10⁻⁴ mbar (0,01 Pa), y a continuación se añadió la mezcla de H₂ y Ar.

- 5 El estrato cubriente de grafito extremadamente delgado no mostraba grietas u otros defectos macroscópicamente ni al microscopio electrónico de barrido (SEM).

10 El grosor del estrato cubriente, así como el número de capas de grafeno apiladas, se investigaron por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 5 se representa una imagen TEM de alta resolución. En la imagen TEM se puede identificar un estrato cubriente de grafito (2) de aproximadamente 10 nm de grosor en el estrato intermedio de 8YSZ superior (1). Además de los estratos de membrana, en el registro se puede identificar un revestimiento de oro (3) y un revestimiento de platino (4), que se metalizaron por evaporación sobre la verdadera muestra de membrana. El análisis de TEM de alta resolución muestra que el estrato cubriente comprende aproximadamente 20 capas de grafeno apiladas.

15 A continuación se analizó la distancia entre las capas de grafeno individuales con TED (Transmission Electron Diffraction). Los análisis mostraban una distancia de capa intermedia en el intervalo de 0,3 nm a 0,4 nm. Estos valores se distribuyen alrededor de 0,35 nm, lo que corresponde a la distancia entre las capas de grafeno individuales en grafito (0,335 nm).

20 En algunas investigaciones de flujo seleccionadas se analizó la selectividad de estas membranas según el primer y el segundo ejemplo de realización para gases menores. Los ensayos se realizaron a temperaturas entre 50 y 200°C y con diferentes gases, por ejemplo He, H₂, CO₂ o N₂.

25 En la Figura 6 se representa la permeación para algunos gases a 200°C (473 K) y a una presión de 4 bar (4*10⁵ Pa) para ambas membranas (estrato cubriente de óxido de grafito, grafito). Para ambas membranas resultan buenos valores para la permeación de He y H₂, mientras que CO₂ y N₂ no permeaban o apenas permeaban. Ambos estratos cubrientes, tanto el estrato cubriente de óxido de grafito como también el estrato cubriente basado en grafito, muestran de este modo una excelente selectividad para los siguientes pares de gases:

e/N ₂ :	Selectividad estrato cubriente de óxido de grafito > 100,	Estrato cubriente de grafito > 100,
H ₂ /N ₂ :	Selectividad estrato cubriente de óxido de grafito > 50,	Estrato cubriente de grafito > 150,
H ₂ /CO ₂ :	Selectividad estrato cubriente de óxido de grafito > 50,	Estrato cubriente de grafito > 80.

30 Como diámetro cinético de los correspondientes gases, en la literatura se indican 0,26 nm para He, 0,289 nm para H₂, 0,33 para CO₂ y 0,364 nm para N₂. Ya que las membranas ya no son permeables para CO₂, se puede suponer que las distancias entre estratos de las capas individuales del estrato cubriente de óxido de grafito y grafito se sitúan entre 0,289 y 0,33 nm. Estos valores son comparables con las distancias entre estratos intermedios de capas de grafeno individuales (0,335 nm) en grafito. De ello se puede concluir que, en ambas membranas, se presenta una estructura similar a grafito como estrato cubriente.

35 Además se pudo mostrar que las permeaciones medidas para He y H₂ para la membrana con un estrato cubriente de grafito son 2 a 3 veces mayores. Este efecto se puede explicar con la eliminación de grupos que contienen oxígeno en la transformación de óxido de grafito en grafito, que impiden el transporte de las moléculas de gas en caso contrario. Las membranas desarrolladas en este caso según la invención, con un soporte macroporoso cerámico, un estrato intermedio mesoporoso que presenta 8YSZ adaptado al mismo y un estrato cubriente tratado térmicamente, muestran propiedades claramente mejoradas frente a las membranas de óxido de grafeno conocidas hasta la fecha. Las membranas presentadas en este caso se pueden emplear en el intervalo de temperaturas inferior por debajo de 150°C análogamente a las membranas de óxido de grafeno conocidas hasta la fecha. Además, las membranas de óxido de grafito según la invención se pueden emplear también a temperaturas más elevadas hasta 400°C, y las membranas de grafito según la invención se pueden emplear incluso a hasta 900°C, siendo más ventajoso precisamente el intervalo de temperaturas elevadas, ya que la permeación de He y H₂ aumenta exponencialmente con temperatura de operación creciente.

45 Ejemplo de realización 3:

50 En la Figura 7 se representa la dependencia respecto a la temperatura de la permeación de He y H₂ de la membrana basada en grafito según el Ejemplo de realización 2. Se midió la permeación en el intervalo de temperaturas entre 50 y 200°C. La permeación, tanto de He como también de H₂, aumentan exponencialmente con la temperatura, y obedecen de este modo a la ecuación de Arrhenius. A partir de la pendiente de la recta se puede determinar la energía de activación E_{act}. El valor para E_{act} determinado experimentalmente resulta en promedio 18 kJ mol⁻¹ para He y 17,3 kJ mol⁻¹ para H₂. Ambas energías de activación se sitúan claramente por debajo del valor admitido

generalmente para membranas de separación de gases microporosas de alta calidad, de 10 kJ mol^{-1} , y confirman la producción exitosa de membranas de separación de gases microporosas de alta calidad con mecanismo de transporte activado térmicamente.

Ejemplo de realización 4:

5 Otro procedimiento de producción alternativo para una membrana según la invención comienza con una dispersión coloidal de partículas de grafeno reducidas. Antes de la precipitación del estrato cubriente, las partículas de óxido de grafeno se pueden reducir regularmente para dar partículas de grafeno. Tal reducción se puede obtener a través de todos los procedimientos conocidos hasta la fecha, a modo de ejemplo a través de métodos químicos, o por medio de microondas.

10 Alternativamente, la dispersión coloidal que comprende partículas de grafeno reducidas se puede generar también directamente a partir de partículas de grafeno. No obstante, ya que las partículas de grafeno son hidrófobas, tal dispersión se obtiene generalmente con un disolvente orgánico.

15 Partiendo de un estrato intermedio de 8YSZ mesoporoso, el revestimiento se puede aplicar a través del revestimiento por inmersión ya descrito en otro punto. Como resultado se obtiene entonces una estructura de capas de grafeno apiladas a modo de estrato cubriente. Este estrato cubriente se puede tratar térmicamente a continuación en vacío, bajo gas inerte o condiciones reductoras (por ejemplo mezcla de Ar/H_2), a temperaturas hasta 1000°C .

Ejemplo de realización 5:

20 En otra configuración de la invención se emplea una dispersión coloidal de partículas de óxido de grafeno dopada como material de partida. Antes de la precipitación del estrato cubriente se mezcla la dispersión con una sustancia de dopaje, como por ejemplo Ca^{2+} o Mg^{2+} . La aplicación del estrato cubriente y el tratamiento térmico se efectúan análogamente al Ejemplo de realización 1. Como resultado se obtiene entonces a modo de estrato cubriente una estructura de capas de óxido de grafeno apiladas con sustancias de dopaje, que están dispuestas predominantemente en los espacios entre las capas. Si se emplea un agente reticulante convencional como sustancia de dopaje, de este modo se pueden unir las capas individuales. Este estrato cubriente se puede reducir a
25 continuación, como se describe en el Ejemplo de realización 2, obteniéndose una estructura con capas de grafeno reticuladas.

Ejemplo de realización 6:

30 Como es sabido, debido a la gran proporción de átomos de carbono sp^3 con grupos que contienen oxígeno, el óxido de grafito es un conductor eléctrico relativamente malo. No obstante, es sabido que, mediante la eliminación de tales grupos que contienen oxígeno a partir de las capas de óxido de grafeno y mediante la formación de átomos de carbono sp^2 , éste se puede transformar en un material similar a grafito. Por lo tanto, la medición de la conductividad del estrato cubriente tras un tratamiento térmico es un medio apropiado para demostrar la formación de un material similar a grafito.

35 Por lo tanto, en un estrato intermedio de 8YSZ graduado mesoporoso se aplicó un estrato cubriente de óxido de grafito según el Ejemplo de realización 1. Análogamente al Ejemplo de realización 2, éste se transformó en un estrato cubriente de grafito extremadamente delgado con ayuda de un tratamiento térmico. En una atmósfera anhidra ($< 1 \text{ ppm de H}_2\text{O}$) se determinó la conductividad de la capa cubriente en aproximadamente 25°C para excluir una contribución por agua adsorbida. Tras el tratamiento térmico en aire a 300°C , el estrato cubriente mostraba el comportamiento de un semiconductor con una conductividad eléctrica de aproximadamente 300 S/m . Tras el
40 tratamiento térmico a 750°C en una mezcla de 3% de H_2 y 97% de Ar , el estrato cubriente mostraba una conductividad eléctrica de aproximadamente 15000 S/m . Tal valor se puede comparar con material completo grafitico y, por lo tanto, indica la formación de un estrato cubriente grafitico.

En especial, las membranas según la invención muestran en resumen las ventajas indicadas a continuación:

- a) el dispositivo de membrana es estable térmicamente a temperaturas entre 25 y 800°C .
- 45 b) El dispositivo de membrana es apropiado, como un tamiz molecular, para separar He y H_2 de otras moléculas mayores.
- c) La permeabilidad a gases del dispositivo de membrana se puede modificar durante la producción mediante una variación del tratamiento térmico.

- d) Las propiedades hidrófilas/hidrófobas del dispositivo de membrana se pueden modificar durante la producción mediante una variación del tratamiento térmico.
- e) El dispositivo de membrana hidrófilo es apropiado para separar H₂O de otros disolventes.
- 5 f) En el caso del dispositivo de membrana, la distancia de capas de óxido de grafeno individuales del estrato cubriente se puede modificar mediante una variación de la humedad.
- g) En el caso del dispositivo de membrana, la distancia de capas de óxido de grafeno individuales del estrato cubriente se puede modificar adicional o alternativamente mediante empleo de un agente reticulante como sustancia de dopaje.
- 10 h) El dispositivo de membrana comprende un estrato cubriente microporoso, que es suficientemente electroconductor tras un tratamiento térmico a 750°C en Ar/3 % de H₂, y presenta en especial una conductividad eléctrica de al menos 15000 S/m.
- i) El dispositivo de membrana según la invención puede separar ventajosamente moléculas de gas reducidas, como He, H₂, CO₂, N₂ o agua entre sí, y/o también de otras moléculas mayores en forma sólida, líquida o gaseosa.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de un dispositivo de membrana en el que se aplica al menos un estrato intermedio mesoporoso (2) con poros con un diámetro de poro medio de 2 nm a 50 nm sobre un estrato soporte macroporoso cerámico (1) con poros con un diámetro de poro de > 50 nm, y sobre éste se aplica un estrato cubriente microporoso (3) con un diámetro de poro medio < 0,5 nm, caracterizado por que se aplica un estrato soporte microporoso (3) que comprende 5 a 1000 capas de óxido de grafeno por medio de una dispersión coloidal con ayuda del revestimiento por inmersión, y a continuación se seca a temperaturas hasta 200°C.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 precedente, en el que se emplea una dispersión coloidal que comprende partículas de óxido de grafeno con tamaños de partícula entre 10 nm y 5 µm.
- 10 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que se emplea una dispersión coloidal diluida con un contenido en producto sólido en partículas de óxido de grafeno entre 20 mg y 2 g por litro de dispersión coloidal.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se aplica al menos un estrato intermedio mesoporoso, que comprende dióxido de circonio estabilizado con itrio, sobre el estrato soporte macroporoso cerámico.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que, tras el paso de secado, se efectúa un tratamiento térmico a temperaturas entre 200 y 1000°C.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se produce un estrato cubriente microporoso, que comprende grafeno al menos parcialmente.
- 20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tratamiento térmico del estrato cubriente microporoso se efectúa bajo atmósfera reductora o bajo gas inerte o bajo vacío, y reduciéndose el óxido de grafeno del estrato cubriente al menos parcialmente para dar grafeno.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que, tras el paso de secado o tras el tratamiento térmico, se efectúa una reducción química del estrato cubriente a temperaturas hasta 200°C, reduciéndose el óxido de grafeno del estrato cubriente al menos parcialmente para dar grafeno.
- 25 9.- Dispositivo de membrana de varios estratos, producible según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende
- al menos un estrato soporte macroporoso cerámico (1) con poros con un diámetro de poro de > 50 nm,
 - al menos un estrato intermedio mesoporoso (2) dispuesto sobre el mismo con poros con un diámetro de poro medio de 2 nm a 50 nm,
 - y al menos un estrato cubriente microporoso (3), dispuesto sobre el estrato intermedio microporoso (2), con poros con un diámetro de poro medio < 0,5 nm,
- 30 caracterizado por que
- el estrato cubriente microporoso (3) presenta óxido de grafito, óxido de grafito reducido parcialmente o grafito, y
 - el estrato cubriente microporoso (3) posibilita un transporte de gases activado térmicamente y presenta propiedades de tamiz molecular, es decir, la permeación es más elevada para helio frente a agua, medida a 200°C y 4 bar en ensayos para los diferentes gases.
- 35
- 10.- Dispositivo de membrana según la reivindicación 9 con al menos dos capas intermedias mesoporosas, en las que tanto el tamaño de partícula, la rugosidad, como también el tamaño de poro, descienden en sentido del estrato cubriente.
- 40 11.- Dispositivo de membrana según la reivindicación 9 o 10, con al menos dos estratos intermedios mesoporosos, de los que un primer estrato intermedio mesoporoso está en contacto con el estrato soporte macroporoso y un segundo estrato intermedio mesoporoso está en contacto con el estrato cubriente microporoso, y presentando al menos un estrato intermedio poros con un diámetro de poro medio menor que 5 nm.

- 12.- Dispositivo de membrana según la reivindicación 11, con un estrato soporte macroporoso que comprende α - Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , YSZ, SiO_2 , CeO_2 , MgO , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , mullita, cordierita, zeolita, BaTiO_3 , componentes metálicos, carbón, SiC , Si_3N_4 , SiOC , SiCN , AlN o una mezcla de los materiales citados anteriormente.
- 5 13.- Dispositivo de membrana según una de las reivindicaciones 9 a 12 con al menos un estrato intermedio cerámico mesoporoso, en especial un estrato intermedio cerámico mesoporoso que comprende γ - Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , YSZ, SiO_2 , CeO_2 , MgO , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , ZnO , SnO_2 , mullita, cordierita, zeolita, Metal-Organic Framework materials (MOF), arcilla, BaTiO_3 , carbón, SiC , Si_3N_4 , AlN , SiOC , SiCN , AlN o mezclas de los materiales citados anteriormente.
- 10 14.- Dispositivo de membrana según una de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el primer estrato intermedio mesoporoso presenta un grosor de estrato entre $1\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$ y/o el segundo estrato intermedio mesoporoso presenta un grosor de estrato entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $2\ \mu\text{m}$.
- 15.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 9 a 14, en el que el estrato cubriente microporoso presenta un grosor de estrato entre $3\ \text{nm}$ y $2\ \mu\text{m}$, ventajosamente entre $5\ \text{nm}$ y $300\ \text{nm}$.
- 16.- Dispositivo de membrana según una de las reivindicaciones 9 a 15, en el que el estrato cubriente microporoso presenta entre 5 y 1000 capas de óxido de grafeno, óxido de grafeno parcialmente reducido o grafeno.
- 15 17.- Dispositivo de membrana según la reivindicación 9 a 16, en el que el estrato cubriente microporoso, tras un tratamiento térmico a 750°C en $\text{Ar}/3\ \%$ de H_2 , presenta una conductividad eléctrica, medida en atmósfera anhidra a 25°C , de al menos $15000\ \text{S/m}$.

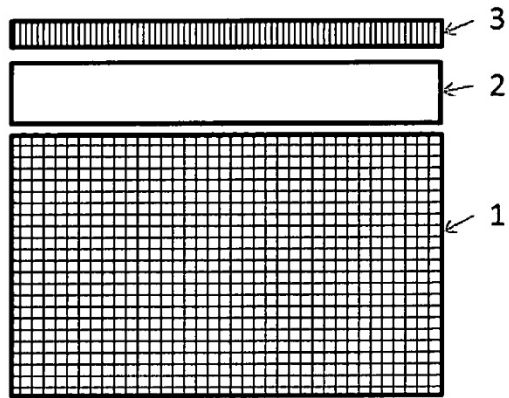


Figura 1

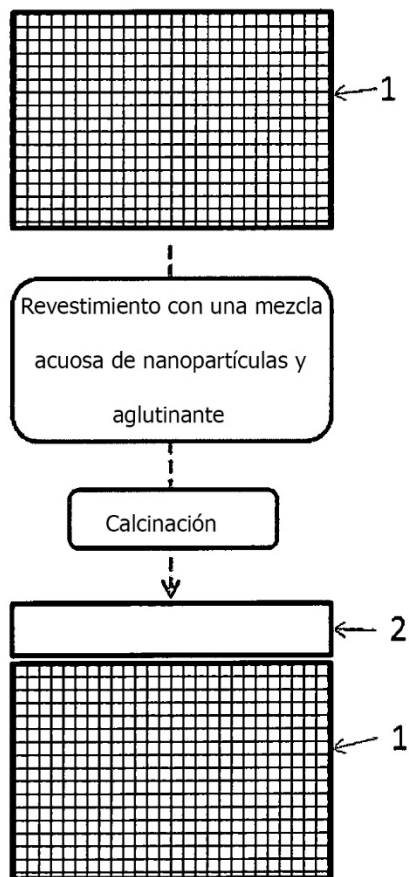


Figura 2a

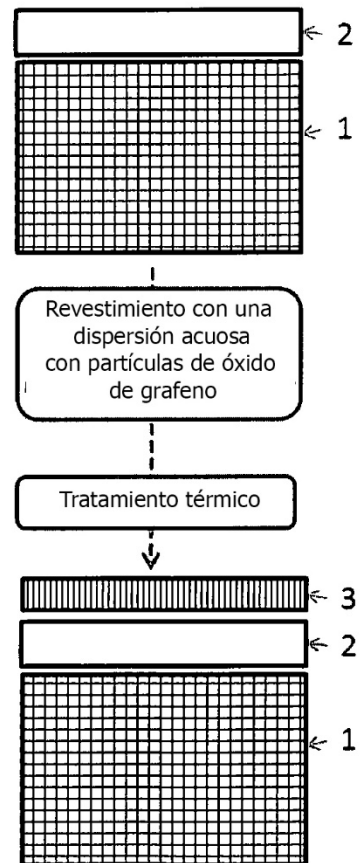


Figura 2b

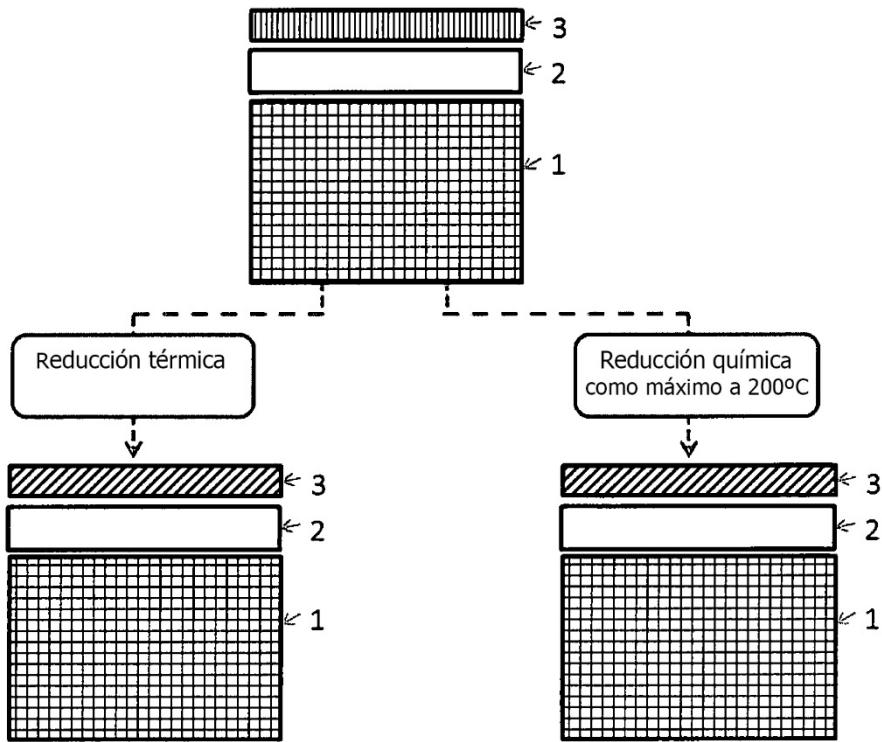


Figura 3

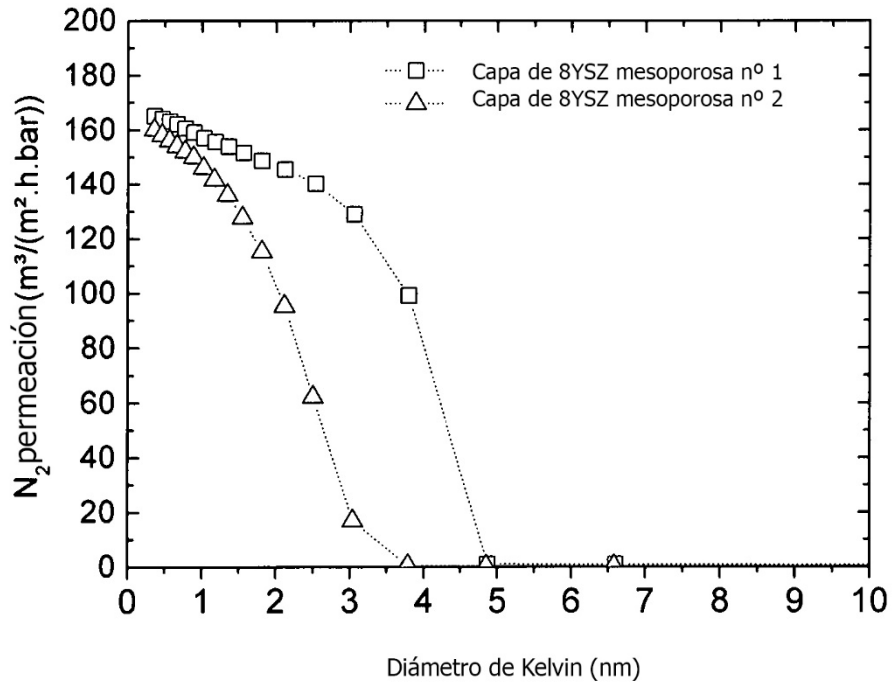


Figura 4

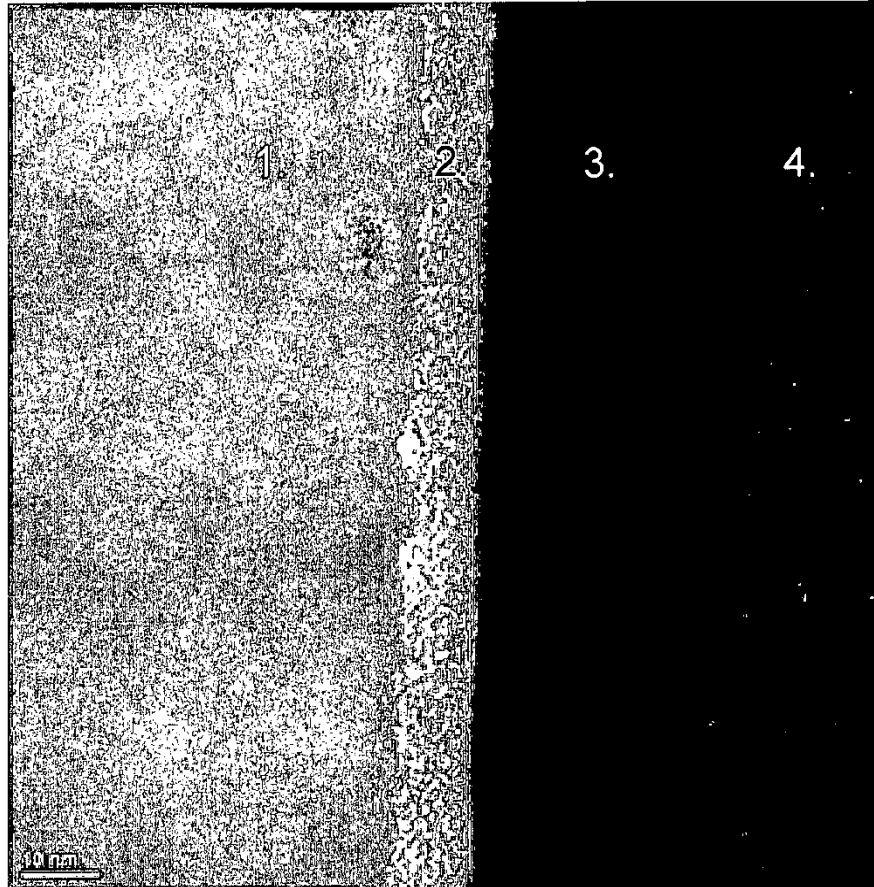


Figura 5

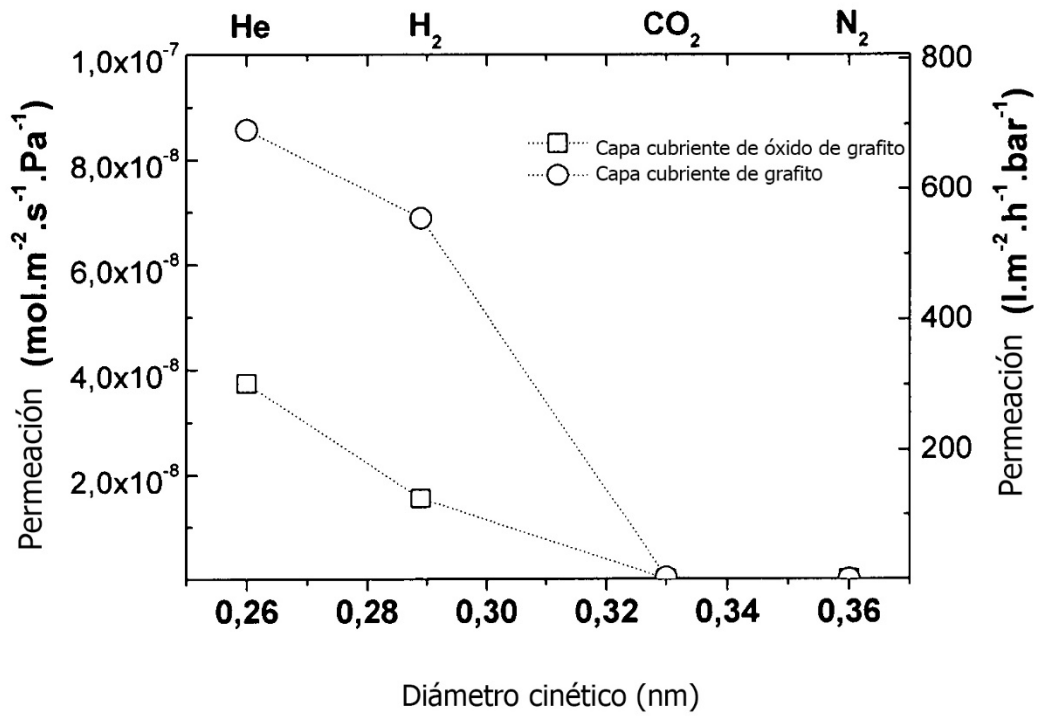


Figura 6

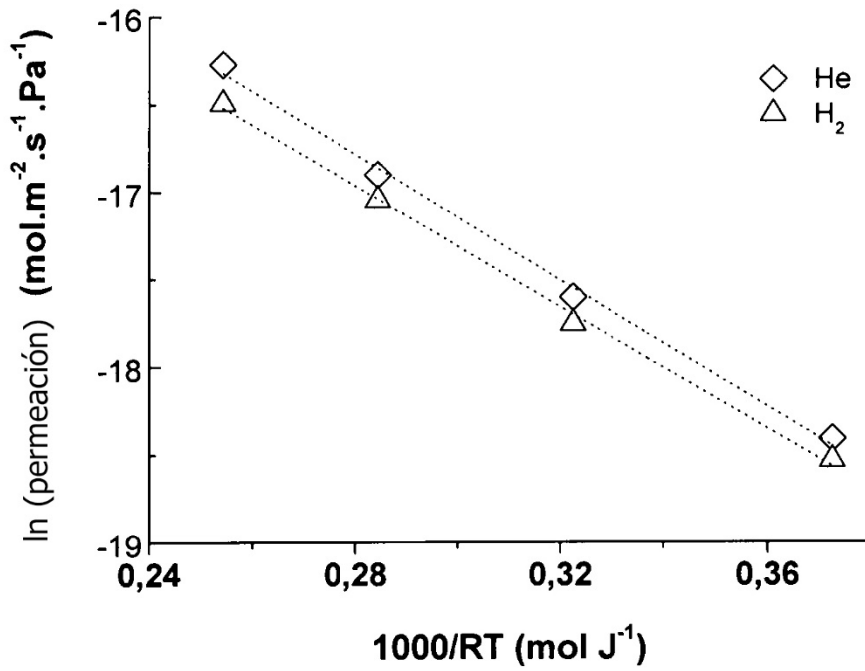


Figura 7