

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 142**

51 Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2011 PCT/GB2011/052224**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2012 WO12098345**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2011 E 11793481 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2665552**

54 Título: **Redes de nanotubos de carbono reticuladas**

30 Prioridad:

17.01.2011 GB 201100712

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

22.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHAFFER, MILO;
GARCIA GALLASTEGUI, AINARA;
ASIRI, ABDULLAH y
AL-THABAITI, SHAEEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 606 142 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

Redes de nanotubos de carbono reticuladas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de redes de nanotubos de carbono reticuladas que se seleccionan de aerogeles y xerogeles con desempeño y características de los mismos mejorados. La invención también se relaciona con redes de nanotubos de carbono que se seleccionan de aerogeles y xerogeles producidos mediante dichos procesos y usos de los mismos.

Antecedentes de la invención

10 Los xerogeles y aerogeles son materiales altamente porosos con una densidad de envoltura particularmente baja y un área superficial elevada. También exhiben típicamente propiedades de conductividad térmica y propagación acústica excepcionalmente bajas. De esta forma son útiles en una amplia gama de aplicaciones, incluidos como medios de purificación/separación, paneles no reflectores, medios de almacenamiento de gas, portacatalizador, sustrato poroso, por ejemplo, esponjas y electrodos de dispositivos electroquímicos (para supercondensadores, celdas de combustible y baterías de iones de litio).

15 Los ejemplos más comunes son los aerogeles de sílice que generalmente se producen mediante procesos sol-gel hidrogeles de carbono obtenidos de la pirólisis de la resina de resorcinol-formaldehído.

20 Los nanotubos de carbono son una nueva forma de carbono con una relación de aspecto y diámetro de nanoescala intrínsecamente elevados. Individualmente poseen alta resistencia, alto módulo, conductividad eléctrica útil y gran área superficial. Los intentos de explotar estas propiedades en forma macroscópica dependen del desarrollo de técnicas de procesamiento adecuadas.

25 En los últimos años se han hecho diversos intentos para preparar aerogeles basados en nanotubos de carbono. Uno ejemplo de estos incluye la creación de aerogeles de nanotubos de carbono a partir de precursores acuosos-en gel mediante secado en punto crítico y liofilización (congelamiento-secado) (Carbon Nanotube Aerogels, Byrning M. B., Milkie D. E., Islam M. F., Hough L. A., Kikkawa J. M., Yodh A. G., Adv. Mater., 2007, 19, 661). Este método implica el uso de alcohol polivinílico (PVA) para reforzar los aerogeles de nanotubos de carbono. Aunque dichos nanotubos reforzados exhiben resistencia y estabilidad mejoradas, la presencia de PVA resulta siempre en diversas desventajas que incluyen masa parásita aumentada y conductividad eléctrica reducida.

30 Además se han descrito aerogeles de carbono que utilizan nanotubos como relleno adicional (Properties of Single-Walled Carbon Nanotube-Based Aerogels as a Function of Nanotube Loading, Worsley M. A., Pauzauskie P. J., Kucheyev S. O., Zaig J. M., Hamza A. V., Satcher Jr. J. H., Baumann T. F., Acta Materialia, 2009, 57, 5131). Aunque este método proporciona espumas compuestas de aerogel de carbono con propiedades eléctricas mejoradas, estas espumas sufren una gran contracción volumétrica durante las etapas de secado y carbonización, a menos que las espumas incluyan más de 20% en peso de nanotubos de carbono de pared simple.

35 Además, se ha descrito anteriormente la síntesis de películas de nanotubos de carbono con múltiples paredes reticuladas (Relation of the Number of Cross-Links and Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube Films Formed by a Dehydration Condensation Reaction, Ogino S., Sato Y., Yamamoto G., Sasamori K., Kimura H., Hashida T., Motomiya K., Jeyadevan B., Tohji K., J. Phys. Chem., 2006, 110, 23159). Sin embargo, este método requiere la filtración de los nanotubos para formar una película densa antes de la reticulación. Dado que la película reticulada resultante no es un aerogel de carbono, la película es menos porosa y tiene una densidad mucho mayor que la deseada.

40

Los geles físicos de nanotubos de carbono se conocen en disolventes, provocados por entrelazamiento o asociación no covalente débil; sin embargo, estas redes de gel no son robustas, tienen resistencia baja y colapsan en la ausencia de disolvente (Gelation in Carbon Nanotube/Polymer Composites, Liu C. et al., Polymer, 2003, 44, 7529-7532).

45 US 2010/187484 A1 divulga un método para producir un aerogel basado en nanotubos de carbono que comprende las etapas de 1) dispersar los nanotubos de carbono en un medio acuoso; 2) curar para formar un gel húmedo; 3) secar y pirolizar por encima de 600°C para formar un aerogel basado en nanotubos de carbono.

50 Por lo tanto, la presente invención busca proporcionar un método para obtener redes de nanotubos de carbono reticuladas que se seleccionan de aerogeles y xerogeles que superan los problemas mencionados anteriormente. La presente invención también busca proporcionar redes de nanotubos de carbono reticuladas que se seleccionan de aerogeles y xerogeles que permiten un mayor control sobre la densidad, forma, conductividad y superficie interna de los nanotubos, de forma tal que exhiban propiedades eléctricas y mecánicas deseables.

Compendio de la invención

Según un primer aspecto de la presente invención se proporciona un método para producir una red de nanotubos de carbono que se selecciona de un aerogel y un xerogel que comprende las etapas de:

a) dispersar nanotubos de carbono en un disolvente compatible con dichos nanotubos de carbono;

5 b) reticular dichos nanotubos de carbono con una molécula conectora que comprende al menos dos sitios funcionales capaces de hacer reacción con la superficie de dichos nanotubos de carbono para formar una red de gel reticulada covalentemente, donde dicha reticulación se lleva a cabo directamente con la pared lateral del nanotubo con una molécula conectora seleccionada del grupo que consiste en sales de bis(diazonio) o moléculas multifuncionales adecuadas para cicloadiciones 1, 3-dipolares, condensaciones de Bingel; o mediante la reducción de nanotubos de
10 carbono y posteriormente la reacción de los nanotubos con una molécula reticuladora electrofílica; y

c) extraer dicho disolvente para proporcionar una red de nanotubos de carbono reticuladas que se selecciona de un aerogel y un xerogel con un contenido de disolvente menor que 10%.

15 Preferentemente, el contenido de disolvente de la red de nanotubos de carbono reticulada que se selecciona de un aerogel y un xerogel es menor que 2% en peso, más preferentemente menor que 0,5% en peso, más preferentemente menor que 0,1% en peso.

El término nanotubos de carbono según la presente invención hace referencia a tubos en escala nano hechos sustancialmente con átomos de carbono, que tienen una estructura basada en planos basales de grafito que se envuelven o enrollan para convertirse en un tubo. Por lo tanto, la definición abarca nanotubos de carbono de cualquier tipo, incluidos nanotubos de carbono comunes, variantes de nanotubos de carbono comunes y nanotubos de carbono con diversas modificaciones. En este sentido, el término abarca aquellos no tienen forma exactamente de tubo, tal como un nanocorno de carbono (un nanotubo de carbono con forma de cuerno cuyo diámetro aumenta de forma continua desde un extremo hacia el otro extremo); un nanobucleo de carbono (un nanotubo de carbono con forma de bucle que forma una espiral cuando se ve en su totalidad); una nanopera de carbono (una perla esférica hecha con carbono amorfo o similar con su centro perforado por un tubo) y un nanotubo de taza apilada. También puede abarcar
20 estructuras que no son de carbono puro, tales como aquellas dopadas con nitrógeno o boro, o funcionalizadas con grupos superficiales tales como aquellas que contienen oxígeno, hidrógeno u otros derivados. Los nanotubos de carbono pueden ser además fibras submicrónicas con estructuras primariamente grafiticas (sp^2) o de carbono amorfo dispuestas en cualquier orientación cristalográfica tales como nanofibras de plaquetas y nanofibras de bambú. Preferentemente, la presente invención utiliza nanotubos de carbono comunes en los que los átomos de carbono se unen de forma ideal sp^2 en una lámina similar a grafeno con geometría cilíndrica. Los nanotubos adecuados pueden ser los que están disponibles en el mercado tales como productos de Applied Sciences Inc., Bayer Chemicals, Cheaptubes Inc., Chengdu Organic Chemicals, Future Carbon, Nanocyl S. A., Nanoshel, Aray International Group Limited, Carbon Nano Materials R&D Center, Carbon Solutions Inc., NanocarbLab (NCL), Nanocs, Thomas Swan Ltd.

Además, a los efectos de la presente invención, los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono de pared simple, nanotubos de carbono de pared doble o nanotubos de carbono con múltiples paredes que tienen más de dos capas. Por ejemplo, los nanotubos utilizados en la presente invención preferentemente tienen 5 a 15 paredes. El uso de uno o más tipos de nanotubos de carbono (y, si se utiliza solo un tipo, qué tipo se elige) se selecciona de forma adecuada teniendo en cuenta el uso final específico. Por ejemplo, los nanotubos de carbono con un diámetro menor favorecen un área superficial más grande y aquellos con un diámetro mayor exhiben una resistencia mayor al colapso durante el secado de la red de gel. La mayoría de las aplicaciones se pueden beneficiar con un área superficial alta, pero es particularmente deseable, por ejemplo, en el caso de electrodos de supercondensadores, mientras que un área superficial algo más baja pero con una robustez mayor puede ser más adecuada para un portacatalizador. En un método preferido según la presente invención, los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono con múltiples paredes que tienen más de dos capas. Preferentemente, más del 75% en peso de los
45 nanotubos en la red tienen más de dos capas.

Preferentemente, los nanotubos de carbono utilizados en la presente invención, tales como nanotubos de carbono con múltiples paredes, tienen un rango de diámetros de aproximadamente 0,5 a 100 nm, preferentemente de aproximadamente 10 a 30 nm, más preferentemente aproximadamente 10 a 15 nm. Preferentemente, los nanotubos de carbono utilizados en la presente invención, tales como nanotubos de carbono con múltiples paredes, tienen una longitud de aproximadamente 0,05 a 1000 μm , preferentemente de aproximadamente 0,1 a 30 μm , más preferentemente en el rango de aproximadamente 0,1 a 10 μm . Preferentemente, más del 75% en peso de los nanotubos en la red tienen dimensiones en los rangos establecidos inmediatamente antes.

Los nanotubos de carbono según la presente invención se ponen en reacción con una molécula conectora que comprende al menos dos sitios funcionales capaces de hacer reacción con la superficie de dichos nanotubos de carbono para formar una red de gel reticulada covalentemente.
55

La molécula conectora tiene funcionalidades que se pueden acoplar directamente con la pared lateral del nanotubo y se selecciona de sales de bis(diazonio) o moléculas multifuncionales para cicloadiciones 1,3-dipolares o condensaciones de Bingel utilizando química de superficie de nanotubo conocida. De forma más general, se pueden

utilizar adición de radicales, adición de electrófilos o cicloadición, o todas las reacciones que implican la reducción de los nanotubos de carbono y posteriormente la reacción de los nanotubos con una molécula reticulante electrófila. Dichas reacciones se pueden llevar a cabo por medio de reducción de Birch (Chemical Attachment of Organic Functional Groups to Single-Walled Carbon Nanotube Material, Chen Y., Haddon R. C, Fang S., Rao A. M., Eklund P. C, Lee W. H., Dickey E. C, Grulke E. A., Pendergrass J. C, Chavan A., Haley B. E., Smalley R. E., J. Mater. Res., 1998, 13, 2423; Hydrogenation of Carbon Nanotubes and Graphite in Liquid Ammonia, Pekker, S., Salvétat J.-P., Jakab E., Bonard J.-M., Forro L. J., Phys. Chem. B, 2001, 105, 7938). La reducción de los nanotubos de carbono también se puede llevar a cabo utilizando metales alcalinos y los aniones radicales generados a partir de naftaleno (Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt, Penicaud A., Poulin P., Derre A., Anglaret E., Petit P., J. Am. Chem. Soc, 2005, 127, 8) o benzofenona (Covalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes via One-Electron Reduction of Benzophenone by Potassium, Wei L., Zhang Y., Chem. Phys. Lett., 2007, 446, 142) o utilizando cantidades catalíticas de 4,4'-di-terc-butilbifenilo (DTBP) que actúan como vehículo de electrones para promover la formación de nanotubos carbaniónicos (Reductive Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Lithium Metal Catalyzed by Electron Carrier Additives, Garcia-Gallastegui A., Obieta I., Bustero I., Imbuluzqueta G., Arbiol J., Miranda J. I., Aizpurua J. M., Chem. Mater., 2008, 20, 4433) y posteriormente reacción con dihaluros orgánicos, dihaluros de organo-sililo, monómeros vinílicos o en general cualquier molécula electrófila que puede hacer reacción con los sitios carbaniónicos de los nanotubos y actuar como un reticulador entre ellos.

El acoplamiento directo a las paredes laterales evita la necesidad de etapas de preoxidación dañinas. Al evitar los grupos conectores inestables, se puede producir una estructura más estable térmica y químicamente, con mayor versatilidad en la aplicación, por ejemplo, al crear un aerogel conectado solo mediante enlaces carbono-carbono. El acoplamiento directo es particularmente apropiado para crear sistemas de conexión conjugados que auxilian en la conductividad eléctrica. Además, algunas químicas directas, tales como alquilación tras la carga reductiva en las reacciones de Birch, son particularmente útiles para mejorar la dispersión de los nanotubos de carbono para formar un buen gel y, por lo tanto, un aerogel homogéneo.

El proceso de reticulación puede llevarse a cabo a cualquier temperatura razonable y dejarse durante cualquier extensión de tiempo necesaria para completar la reacción, siempre que la reacción se lleve a cabo a una temperatura por debajo del punto de ebullición del o de los disolventes de reacción. En un método preferido, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 15 a 60°C, preferentemente 20 a 30°C. El tiempo de reacción es preferentemente de entre 0,1 a 50 horas y más preferentemente entre 1 y 12 horas.

Durante el transcurso de la reacción, los nanotubos de carbono se reticulan para formar una fase de gel. Tal como se usa en la presente, el término "gel" hace referencia a lo que los expertos en la técnica entienden por el término y preferentemente hace referencia a una composición que conserva su forma durante el proceso de secado. La fase de gel se forma mediante una red continua de nanotubos unidos covalentemente dentro del disolvente. En condiciones de deformaciones de cizallamiento pequeñas la respuesta es predominantemente elástica en lugar de viscosa; en experimentos de reología de cizallamiento dinámico, en el punto de gel hay un punto de convergencia característico de G' y $G''/\tan(\pi/2)$ dado por la ecuación a continuación:

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

donde G' es el módulo de almacenamiento, G'' es el módulo de pérdida, Γ es la función gama, n es el exponente de relajación, S_g es la resistencia del gel y ω es la frecuencia. Utilizando los valores de G' en los puntos de convergencia y la ecuación descrita anteriormente se puede estimar el valor de S_g , característico del gel sintetizado (Gelation in Carbon Nanotube/Polymer Composites, Liu C. et al., Polymer, 44, 2003, 7529-7532). Al llevar a cabo el proceso de reticulación covalente en una fase de gel, los nanotubos de carbono resultantes pueden conservar su integridad estructural durante la extracción del disolvente. Durante las etapas posteriores, es posible minimizar los efectos del menisco asociado con el secado de la fase líquida de forma que se pueda evitar que los mesoporos dentro de la estructura del gel colapsen, permitiendo una red de nanotubos de carbono reticulada que se selecciona de un aerogel y un xerogel con una porosidad elevada y un área superficial grande.

En caso que se necesite una superficie hidrófoba (una que rechaza el agua e interactúa con o disuelve en medios no polares o neutros) en el nanotubo de carbono, el método puede comprender además una etapa de recubrimiento de óxidos de la superficie residuales en los nanotubos de carbono oxidados antes de la extracción del disolvente. Preferentemente, el recubrimiento se lleva a cabo después de la etapa (b) del proceso y antes de la etapa (c). El término "recubrimiento" según la presente invención hace referencia a cualquier etapa que altera o transforma los óxidos de la superficie en otras funcionalidades. En este sentido, puede ser cualquier grupo funcional que es capaz de hacer reacción con el grupo de óxido de la superficie tal como un metal, haloalcanos, haluros de ácido y similares. En una realización preferida, la superficie se recubre utilizando un grupo funcional hidrófobo. En una realización particularmente preferida, el grupo funcional hidrófobo se selecciona preferentemente del grupo que consiste en haloalquilo, alquilo y siloxano, más preferentemente haloalquilo C_{1-12} y alquilo C_{1-18} , más preferentemente un haloalquilo C_{1-12} y más preferentemente un haloalquilo C_{1-10} . Preferentemente el grupo funcional hidrófobo es un haloalquilo que contiene más de 1 átomo de flúor, preferentemente 3 a 20 átomos de flúor, preferentemente 8 a 16 átomos de flúor, más preferentemente 10 a 14 átomos de flúor, por ejemplo, 13 átomos de flúor. Preferentemente, el reactivo de grupo de recubrimiento es un compuesto hidroxihaloalquilo, preferentemente un compuesto

hidroxihaloalquilo C₁₋₁₂, preferentemente trifluoroetanol. Hidrófobo significa que el grupo imparte un carácter hidrófobo aumentado al nanotubo de carbono, reduciendo así la tensión superficial sólida.

Se utiliza una molécula conectora para formar los retículos aunque solo una pequeña proporción de la superficie del carbono participa en la reticulación. La superficie restante ya estará saturada con moléculas conectoras en exceso. Dado que ambos lados están saturados, es improbable que estas moléculas se reticulen covalentemente durante el secado (dependiendo del reactivo), pero pueden ser relativamente polares y formar interacciones no covalentes indeseables que fomentan el colapso. En este caso se podría utilizar una reacción adicional con un agente de recubrimiento, tal como se describió anteriormente, para bajar la tensión superficie, donde el grupo terminal hidrófobo hace reacción con el extremo sin reaccionar restante de las moléculas conectoras en exceso.

En el método según la presente invención, se puede utilizar un disolvente que es compatible con los nanotubos de carbono (Towards Solutions of Single Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents. Bergin S. D., Nicolosi V., Streich P. 3, Giordani S., Sun Z. 1, Windle A.H. 4, Ryan P. 5, Nirmalraj P.P.N. 5, Wang Z.T. 4, Carpenter L, Blau W.J., Boland J.J. 4, Hamilton J.P. 3, Coleman J.N., Advanced Materials, 2008, 20, 10, 1876). En este sentido, el término "compatible" hace referencia a cualquier disolvente en el que los nanotubos de carbono forman una disolución o dispersión sustancialmente homogénea. Preferentemente, el disolvente que es compatible con los nanotubos de carbono es miscible con los mismos. Preferentemente, el agente de acoplamiento es también sustancialmente disoluble en el disolvente. En una realización preferida, el disolvente se selecciona de disolventes de dimetilformamida, benceno, diclorometano, clorobenceno, cloroformo, tolueno, xileno, dioxano, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, amida y mezclas de los mismos, más preferentemente dimetilformamida. Tal como se usa en la presente, disolventes de amida se refiere a cualquier disolvente que contiene un grupo amida. Los disolventes de amida preferidos incluyen N-metil-2-pirrolidona y ciclohexil pirrolidona.

Los nanotubos de carbono pueden estar presentes en el disolvente en cualquier concentración dada. Preferentemente, los nanotubos deben estar suficientemente concentrados para que puedan formar una red conectada continua a lo largo de toda la composición. Preferentemente, esta concentración está por encima del umbral de percolación reológica para la dispersión de nanotubos elegida en el disolvente elegido. En un método preferido, los nanotubos de carbono están presentes en el disolvente a una concentración de entre 0,01-30 %vol., más preferentemente 0,1-20% vol., más preferentemente 1-5% vol.

En un método preferido adicional según la presente invención, la extracción del disolvente se lleva a cabo mediante un intercambio de disolvente con al menos un disolvente que tiene una tensión superficial más baja que el disolvente inicial. El término "tensión superficial" tal como se usa en la presente, hace referencia a la fuerza de atracción en cualquier líquido ejercida por las moléculas debajo de la superficie sobre las que están en la interfaz superficie/aire, cuya fuerza tiende a impedir que un líquido fluya. Preferentemente, el término "tensión superficial baja", tal como se usa en la presente hace referencia a líquidos que tienen una tensión superficial menor o igual que aproximadamente 30 mN/m medida a 25 °C y presión atmosférica. Sin embargo, este valor puede ser mayor o menor, dado que la tensión superficial tolerable crítica para evitar el colapso durante la etapa de secado dependerá de la red. En particular, cuando cualquiera del diámetro del nanotubo, la densidad de reticulación o el grado de hidrofobización aumenta, la necesidad de una tensión superficial baja se reduce. Por lo tanto, en principio, algunos geles de nanotubos pueden secarse sin intercambio de disolvente y otros necesitarán tensiones superficiales muy bajas. Si una red específica requiere intercambio de disolvente o no dependerá de las propiedades individuales de los geles. Las redes de área superficial más alta y densidad más baja tienen más propiedades deseables pero tienden a ser menos robustas, por lo tanto, necesitan intercambio de disolvente u otra técnica de secado controlada. En una realización particularmente preferida, el intercambio de disolvente se lleva a cabo utilizando acetona y posteriormente un hidrocarburo C₃-C₁₀, preferentemente hexano.

La red de nanotubos de carbono según la presente invención es un aerogel o un xerogel, más preferentemente un aerogel.

Tal como se usa en la presente, el término "aerogel" hace referencia a un material altamente poroso de baja densidad, que se prepara formando un gel y extrayendo después líquido del gel mientras se conserva sustancialmente la estructura de gel. Preferentemente, un "aerogel" según la presente invención comprende una red de nanotubos de carbono donde el cambio de volumen en el secado del gel es menor que 30%, preferentemente menor que 20%, preferentemente menor que 10%, preferentemente menor que 5%. Los aerogeles tienen estructuras microporosas o mesoporosas de celdas abiertas. Tienen típicamente tamaños de poro menores que 1000 nm y áreas superficiales mayores que 100 m² por gramo. Tienen preferentemente tamaños de poro menores que 200 nm y áreas superficiales mayores que 400 m² por gramo. A menudo tienen bajas densidades, por ejemplo, de 500 mg/cm³ hasta tan poco como 1 mg/cm³, preferentemente en el rango de 15 a 300 mg/cm³. Excepcionalmente, a diferencia de otros aerogeles existentes, aquellos producidos a partir de nanotubos con una relación de aspecto alta pueden tener densidades bajas, áreas superficiales altas pero tamaños de poro grandes; en principio, el tamaño de poro puede aproximarse a la escala de longitudes de nanotubos individuales que pueden alcanzar milímetros o incluso centímetros.

Preferentemente, los aerogeles son materiales en los que el líquido se ha extraído del gel en condiciones supercríticas. En un método según la presente invención, la extracción del disolvente puede llevarse a cabo mediante

secado supercrítico o liofilización para formar un aerogel. El método más común para el secado supercrítico implica la extracción del disolvente con dióxido de carbono supercrítico y el mismo puede utilizarse en la presente invención.

En un método preferido según la presente invención, el proceso de secado se lleva a cabo a temperatura ambiente y/o presión ambiente. Este método es un procedimiento más versátil para fabricar un aerogel dado que no requiere CO₂ supercrítico no un proceso de congelamiento-vacío. El aerogel puede obtenerse simplemente secando el gel. El objetivo es evaporar el disolvente produciendo la mínima reducción de volumen cuando se obtiene el aerogel a partir del gel. La reticulación entre los nanotubos y la funcionalización hidrófoba opción de la superficie del nanotubo ayuda en este proceso. Además, proponemos un proceso de intercambio de disolventes a un disolvente con una tensión superficial más baja. La funcionalización durante la preparación del gel no permite simplificar la etapa de secado posterior.

El término "xerogel" tal como se usa en la presente hace referencia a un tipo de aerogel en el que el cambio de volumen en el secado del gel es mayor que aproximadamente 30%. En este caso, aunque el gel colapsa parcialmente durante el secado, la red covalente de nanotubos fuerte limita el proceso, proporcionando una estructura más útil, más porosa, menos densa que la obtenida al secar geles físicos u otras suspensiones de nanotubos.

Los poros en los aerogeles utilizados en la presente invención se rellenan típicamente con aire. También pueden rellenarse con otros gases deseados. Alternativamente, los gases pueden extraerse del aerogel al vacío.

Los aerogeles preparados según la presente invención permiten que el gel se amolde en formas predeterminadas, por ejemplo, como partículas para hacer coincidir el tamaño de partícula y la forma del aerogel final deseados. La idea es controlar la forma final al controlar la forma en la fase de gel. El presente método además permite la formación de un gel grande para formar un aerogel grande. De esta forma, el aerogel grande puede romperse o de otra forma procesarse en partículas del tamaño deseado. El aerogel también puede formarse en partículas tales como perlas o gránulos (típicamente diámetros en el rango de mm) que pueden utilizarse como un portacatalizador o como películas/láminas para uso como filtros.

Se desea que las redes de nanotubos de carbono resultantes contengan la menor cantidad de impurezas posible. Dichas impurezas incluyen reactivos residuales (por ejemplo agentes de acoplamiento), tensioactivos, aditivos, aglomerantes poliméricos y similares. Sin embargo, este término no abarca ningún grupo de modificación tales como especies de fluoroalquilo que han sido agregadas posteriormente de forma deliberada a la red de nanotubos de carbono. La presencia de estas impurezas puede conducir a un aumento en la densidad de las redes de nanotubos de carbono así como a la reducción de la conductividad eléctrica y el área superficial del aerogel de nanotubos de carbono. En la presente invención, los agentes de acoplamiento de molécula pequeña en exceso o expulsados se extraen fácilmente durante el proceso de intercambio de disolventes.

Dado que el método según la presente invención no requiere el uso de una cantidad sustancial de dichos aditivos ni reactivos que a menudo son difíciles de extraer, se pueden obtener redes de nanotubos de carbono que se seleccionan de aerogeles y xerogeles con conductividad eléctrica alta, área superficial grande y densidad baja. En una realización preferida, la cantidad total de impurezas presentes que se selecciona de un aerogel y un xerogel es menor que 5% en peso e incluso más preferentemente menor que 1% en peso. Esta condición es particularmente así en el punto que el disolvente se ha extraído y antes de cualquier modificación posterior de la red (aerogel o xerogel) necesaria para producir un material final que tiene una utilidad específica.

En una realización preferida, la red de aerogel se basa en nanotubos de carbono con una relación de aspecto de entre 100 y 10000, preferentemente con una relación de aspecto de entre 200 y 1000. Relación de aspecto significa la relación entre la longitud y el diámetro de los nanotubos de carbono. Típicamente, los nanotubos de carbono tienen una relación de aspecto alta dando que la longitud de los nanotubos de carbono está típicamente en el orden de 1-100 μm .

Preferentemente, cada nanotubo de carbono utilizado en la presente invención tiene conductividad eléctrica alta y permite un flujo de corriente a una densidad de corriente mayor que 10 MA/cm², preferentemente mayor que 100 MA/cm² o más. Por lo tanto, se cree que una red de nanotubos de carbono exhibe excelente conductividad eléctrica y densidad de corriente, en comparación con los aerogeles de carbono existentes.

Además, los nanotubos de carbono tienen características mecánicas intrínsecas deseables, incluidas alta resistencia, rigidez y flexibilidad, a densidad baja. Estas propiedades convierten a los nanotubos de carbono en deseables para muchas aplicaciones industriales y proporcionan propiedades deseables a las redes de aerogel resultantes.

La forma del aerogel o xerogel puede controlarse controlando la forma del recipiente utilizado durante la etapa de gelificación. La densidad del aerogel final puede controlarse al variar la fracción de volumen de los nanotubos dentro del gel inicial.

En realizaciones preferidas se proporcionan catalizadores, portacatalizadores, paneles no reflectores, absorbentes, materiales de filtro, medios de adsorción de gas, medios de purificación de agua, sustratos para crecimiento y diferenciación celular y electrodos de dispositivo electroquímico que comprenden una red de nanotubos de carbono que se selecciona de un aerogel y un xerogel preparado utilizando el presente método.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación de geles de nanotubos de carbono con forma cilíndrica en n-hexano.

Descripción detallada de la invención

General

- 5 El término “comprende” abarca “incluye” así como “consiste”, por ejemplo, una composición que “comprende” X puede consistir exclusivamente en X o puede incluir algo adicional, por ejemplo, X + Y.

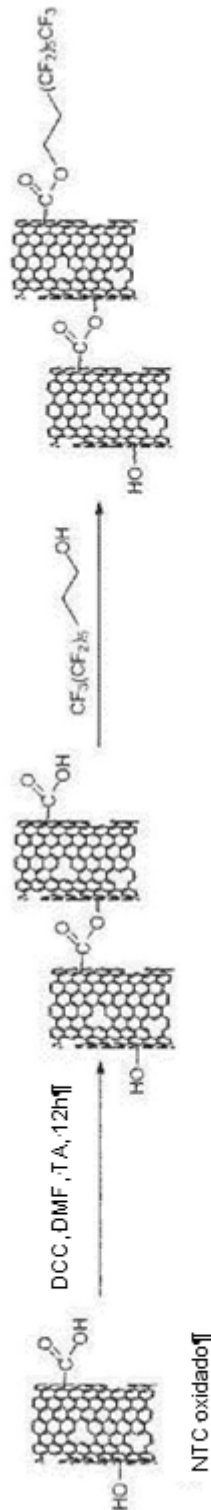
El término “aproximadamente” en relación con un valor numérico x significa, por ejemplo, x+10 %.

- 10 La palabra “sustancialmente” no excluye “completamente”, por ejemplo, una composición que está “sustancialmente libre” de Y puede estar completamente libre de Y. Cuando sea necesario se podrá omitir la palabra “sustancialmente” de la definición de la invención.

Tal como se usa en la presente, el término “alquilo” hace referencia a un radical hidrocarburo monovalente saturado lineal o ramificado que tiene la cantidad de átomos de carbono que se indica. A modo de ejemplo no limitante, los grupos alquilo adecuados incluyen propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y similares.

Ejemplo comparativo 1

- 15 Un aerogel según la invención se produce en las siguientes condiciones:



Esquema-1: Esquema de reacción

Dentro del alcance del presente ejemplo específico se utilizan nanotubos de carbono con múltiples paredes (ARKEMA Graphistrength® Multi-Wall Carbon Nanotubes disponibles en el mercado).

Oxidación de los nanotubos

- 5 Se agregaron 14 ml de una mezcla 3:1 de ácido sulfúrico (95%, AnalaR) y ácido nítrico (65% AnalaR) concentrados a 400 mg de estos nanotubos. La mezcla se agitó y se sometió a reflujo durante 30 min. Tras enfriar, se recuperaron los nanotubos del sobrenadante mediante filtración utilizando membranas de policarbonato de 0,4 μm (filtro de

membrana HTTP Isopore, Millipore) y se lavaron con 500 ml de 0,01 M hidróxido de sodio (AnalaR). En general, este “lavado con base” puede ser una etapa importante para extraer los “restos” de la oxidación y para exponer a los grupos unidos directamente a los nanotubos. A continuación la disolución se lavó con agua destilada hasta que el filtrado alcanzó un pH neutro. A efectos de extraer el agua, la muestra se suspendió en dimetilformamida (ACS, Sigma-Aldrich) y se filtró utilizando membranas de PTFE de 10 μm (filtro de membrana LCW Mitex, Millipore). La etapa de lavado con dimetilformamida se repitió hasta 3 veces.

Reticulación de los nanotubos (gelificación)

La muestra resultante se colocó en nitrógeno en un matraz rectangular de 10 ml sellado con un septo. Se inyectó 1 mL de dimetilformamida anhidra (al 99,8% Sigma-Aldrich) utilizando una jeringa y la mezcla se sometió a ultrasonido durante 1 minuto (baño ultrasónico Grant XUB5, 22,2 W/l) a efectos de obtener una suspensión de nanotubos y dimetilformamida homogénea. Con este fin se agregaron 688 mg (10% mol de carbono) de 1, 3-diciclohexilcarbodiimida (DCC, Fluka) para catalizar la reacción de esterificación entre los alcoholes y los grupos ácidos de los nanotubos oxidados preparados de esta forma. Después de 12 horas, la fase negra, presumiblemente compuesta por nanotubos reticulados, era altamente viscosa y no se deformaba incluso cuando se daba vuelta el matraz. La fracción de volumen de los nanotubos en el gel se estima que es de 20%.

Preparación de nanotubos hidrófobos

A efectos de evitar el colapso del gel durante el secado del disolvente, el ángulo de contacto entre el disolvente y los nanotubos se aumentó introduciendo grupos funcionales hidrófobos sobre la superficie de los nanotubos. Esta hidrofobización se logró a través de una esterificación adicional con un alcohol fluorado; específicamente, se agregaron 0,8 ml (33% mol de carbono) de 2,2,2-trifluoroetanol (ReagentPlus, al $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) al gel. Después de 12 horas el sobrenadante se reservó. A efectos de lavar la muestra, se agregaron 2 ml de dimetilformamida al gel y después de 5 minutos se reservó el sobrenadante. La etapa de lavado se repitió hasta 3 veces.

Intercambio del fluido de poro con un disolvente seleccionado

El objetivo en este caso es intercambiar el fluido de poro con el n-hexano más hidrófobo para reducir la tensión superficial efectiva durante el secado del gel. Dado que la dimetilformamida y el n-hexano son inmiscibles, se utiliza acetona como un agente de intercambio intermedio dado que es completamente soluble en ambos líquidos. Se llevó a cabo el intercambio de disolventes de dimetilformamida rellena en poros con acetona y posteriormente la acetona con hexano. Con este fin se agregaron 2 ml del disolvente al gel y después de 5 minutos se reservó el sobrenadante. El mismo proceso se repitió 3 veces con cada disolvente.

Producción de un aerogel

El gel de nanotubos-hexano resultante se recuperó con la ayuda de una espátula e inmediatamente se colocó en una jeringa de vidrio (volumen de 20 ml y diámetro de boquilla de 2 mm). La extrusión del gel a partir de la jeringa produjo una muestra cilíndrica larga (de hasta 10 cm) que soportaba su propio peso en el aire y conservaba su forma en hexano (véanse las imágenes más adelante). Después de 15 minutos, los cilindros de 2 mm de diámetro resultantes se separaron con pinzas, se retiraron del hexano y se secaron a temperatura ambiente. No se observó contracción durante el secado de estos aerogeles cilíndricos basados en nanotubos de carbono que tenían una densidad de 0,3 g/cm^3 .

Productos

La forma del aerogel puede modularse controlando la forma del recipiente utilizado durante la etapa de gelificación. La densidad del aerogel final puede modularse al variar la fracción de volumen de los nanotubos dentro del gel. Por ejemplo, entre al menos el 20% vol. del valor descrito en el ejemplo específico y el umbral de percolación de estos nanotubos reticulados específicos en dimetilformamida (estimado en aproximadamente 1% vol.).

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una red de nanotubos de carbono que se selecciona de un aerogel y un xerogel que comprende las etapas de:
- a) dispersar nanotubos de carbono en un disolvente compatible con dichos nanotubos de carbono;
- 5 b) reticular dichos nanotubos de carbono con una molécula conectora que comprende al menos dos sitios funcionales capaces de hacer reacción con la superficie de dichos nanotubos de carbono para formar una red de gel reticulada covalentemente, donde dicha reticulación se lleva a cabo directamente con la pared lateral del nanotubo con una molécula conectora seleccionada del grupo que consiste en sales de bis(diazonio) o moléculas multifuncionales adecuadas para cicloadiciones 1, 3-dipolares, condensaciones de Bingel; o mediante la reducción de nanotubos de
- 10 carbono y posteriormente la reacción de los nanotubos con una molécula reticuladora electrofílica; y
- c) extraer dicho disolvente para proporcionar una red de nanotubos de carbono reticulada que se selecciona de un aerogel y un xerogel con un contenido de disolvente menor que 10%.
2. El método según cualquier reivindicación 1, que comprende además la etapa de recubrir grupos funcionales residuales en los nanotubos de carbono antes de la extracción del disolvente, preferentemente donde dichos grupos
- 15 funcionales residuales se recubren utilizando un grupo funcional hidrófobo, preferentemente donde dicho grupo funcional hidrófobo se selecciona del grupo que consiste en alquilo, haloalquilo, siloxano o mezclas de los mismos.
3. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde dicho disolvente se selecciona del grupo que consiste en disolventes de dimetilformamida, benceno, diclorometano, clorobenceno, diclorobenceno, cloroformo, tolueno, xileno, dioxano, dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, amida y mezclas de los mismos.
- 20 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha extracción del disolvente se lleva a cabo mediante un intercambio de disolvente con al menos un disolvente que tiene una tensión superficial más baja que el disolvente inicial, preferentemente donde dicho intercambio de disolvente se lleva a cabo utilizando acetona y posteriormente hidrocarburo C₃-C₁₀, siloxano o hidrocarburo C₃-C₁₀ fluorado.
5. El método según cualquier reivindicación precedente, donde dicha extracción de disolvente se lleva a cabo mediante una técnica seleccionada del grupo que consiste en secado supercrítico, liofilización, secado a temperatura ambiente y presión ambiente, para formar un aerogel.
- 25 6. El método según cualquier reivindicación precedente, donde dichos nanotubos de carbono son nanotubos de carbono con múltiples paredes, preferentemente que tienen 5 a 15 paredes.
7. El método según cualquier reivindicación precedente, donde la relación de aspecto de los nanotubos de carbono es
- 30 entre 100 y 10000.
8. El método según cualquier reivindicación precedente, donde la cantidad de impurezas presente en la red de nanotubos de carbono es menor que 5% en peso.
9. El método según cualquier reivindicación precedente, donde dichos nanotubos de carbono están presentes en el disolvente a una concentración de entre 0,01-30% vol., preferentemente 0,1-20% vol., preferentemente 1-5% vol.
- 35 10. Un aerogel o xerogel obtenible mediante un método según cualquier reivindicación precedente, donde el aerogel preferentemente tiene: una densidad de 15 a 300 mg/cm³; preferentemente comprende una red de nanotubos de carbono; y opcionalmente comprende además cualquiera de las características establecidas en cualesquiera de las reivindicaciones 1-9.
- 40 11. Un catalizador, portacatalizador, paneles no reflectores, electrodos de dispositivo electroquímico, un filtro, un medio de absorción de gas, un medio de purificación de agua o un material absorbente para dispositivo, aceite, gasolina y líquido que comprende un aerogel o xerogel según la reivindicación 10.

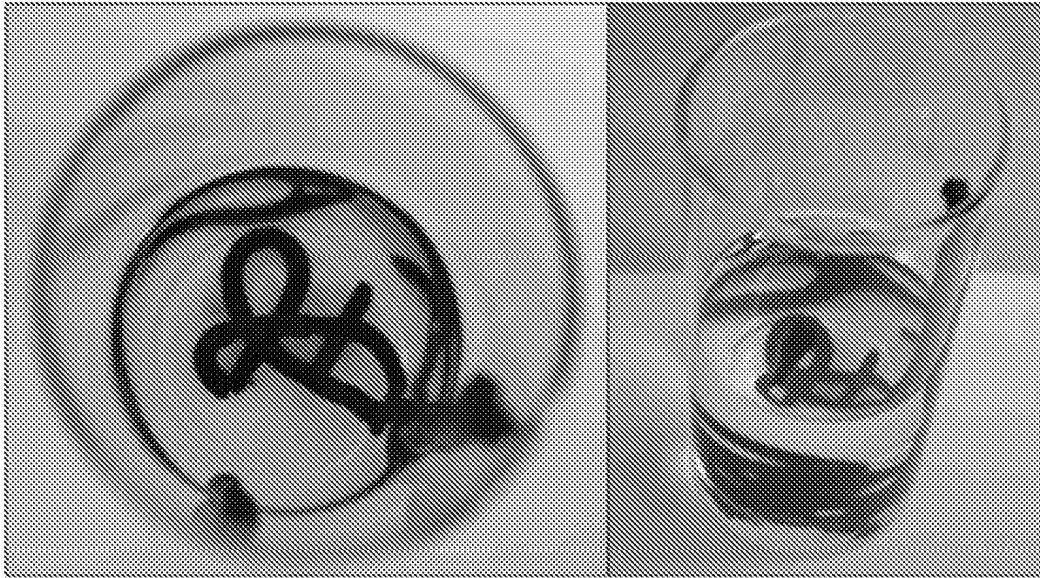


Figura 1