

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 170**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/174** (2007.01)

**H01B 1/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2014 PCT/US2014/057947**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15048605**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2014 E 14790839 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3052442**

54 Título: **Fluidos con alto contenido de nanotubos de carbón**

30 Prioridad:

**30.09.2013 US 201361884872 P**

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

**29.07.2020**

73 Titular/es:

**MOLECULAR REBAR DESIGN LLC (100.0%)  
13477 Fitzhugh Road  
Austin, TX 78736, US**

72 Inventor/es:

**EVERILL, PAUL;  
BOSNYAK, CLIVE, P. y  
GAUTHIER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 776 170 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

Fluidos con alto contenido de nanotubos de carbón

5 La presente invención se refiere a un fluido acuoso homogéneo que comprende nanotubos de carbón; a un método para obtener dicho fluido acuoso; y a una pasta electroactiva de plomo ácido, una pasta electroactiva de iones de litio, una pasta fotoactiva fotovoltaica, un electrolito y una tinta, que comprenden todo el fluido de la invención.

Antecedentes

10

Las aplicaciones como el electrohilado y la impresión requieren fluidos altamente móviles, ya que a menudo pasan a través de pequeños orificios con diámetros en micrómetros o en menor escala. El electrohilado utiliza fuerzas eléctricas para producir fibras de polímero con diámetros en escala nanométrica. El electrohilado ocurre cuando las fuerzas eléctricas en la superficie de una solución del polímero o fundido superan la tensión superficial y hacen que se expulse un chorro cargado eléctricamente. Tener nanotubos de carbón en el fluido podría ayudar en el desarrollo de fuerzas eléctricas y la uniformidad del gradiente de tensión para mejorar la capacidad de impresión. También es altamente conveniente tener fluidos concentrados pero móviles de nanotubos de carbón para una dispersión eficiente en materiales como óxido de plomo o partículas de silicio que se pueden convertir en pastas para dispositivos de almacenamiento o recolección de energía como baterías, capacitores y energía fotovoltaica. Otra necesidad más de fluidos concentrados pero móviles de nanotubos de carbón es la formación de revestimientos conductores delgados eléctricos y uniformes, por ejemplo, en pantallas y sensores. Los grosores de recubrimiento a menudo están en la escala de micrómetro o más abajo y requieren mayores concentraciones de sólidos para reducir los tiempos de secado y, por lo tanto, un menor costo de fabricación.

20

25

Un desafío con la creación de fluidos móviles con alto contenido de sólidos en donde el sólido es una estructura similar a una varilla es que a ciertas concentraciones las varillas pueden interactuar entre sí. Esto se llama concentración umbral de percolación. Los estudios han demostrado que el umbral de percolación de la concentración de volumen,  $V$ , generalmente sigue la ecuación  $V = 0.6/(L/D)$ , donde  $L$  es la longitud y  $D$  es el diámetro de la varilla. Un ejemplo de una referencia a esta ecuación es "Simulaciones y conductividad eléctrica de redes percoladas de varillas finitas con diversos grados de alineación axial" SI White BA DiDonna, M. Mu, TC Lubensky y KI Winey. Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales Documentos departamentales (MSE), Universidad de Pennsylvania Año 2009. La relación  $L/D$  también se denomina relación de aspecto de la varilla. Por encima de la concentración umbral de percolación, las propiedades del compuesto muestran un cambio en el rendimiento, como grandes aumentos en la viscosidad. Por ejemplo, si las interacciones de las varillas son suficientes, se pueden formar geles. La naturaleza de las interacciones entre varillas puede ser, por ejemplo, mecánica o electrostática. Un ejemplo de interacción mecánica es donde las varillas flexibles se enredan.

30

35

Los nanotubos de carbón pueden clasificarse por el número de paredes en el tubo como, de pared única, doble pared y paredes múltiples. Cada pared de un nanotubo de carbón puede clasificarse además en de formas quirales o no quirales. Los nanotubos de carbón se fabrican actualmente como bolas o manojos de nanotubos aglomerados. Se conocen bien por tener buenas propiedades eléctricas y térmicas.

40

45

En un artículo en *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 71, 1 de septiembre de 2013, páginas 111-117, Salma Halefadi y otros. describe suspensiones que consisten en nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNT) dispersos en agua desionizada y estabilizados con un surfactante. El MWCNT tiene una relación de aspecto de 163 y se ha medido una viscosidad aparente para diferentes fracciones de volumen en función de la velocidad de cizallamiento, lo que resulta en un parámetro  $V \cdot L/D$  es 0,89 y 0,68 para fracciones de volumen de 0,55 % y 0,418 %, respectivamente.

50

Estos nanotubos de carbón se describen como enredados y están principalmente en forma de agregados.

55

El documento PCT US 2011/0294013A1 describe nanotubos de carbón exfoliados, métodos de producción y productos de los mismos. Los términos "exfoliado" o "discreto" se usan para indicar que los nanotubos de carbón se desenredan de los conglomerados o conjuntos de nanotubos de carbón asociados que son el resultado de su fabricación original mediante el uso, por ejemplo, de catalizadores en un reactor de fase gaseosa. Durante el proceso de fabricación de nanotubos de carbón discretos (que pueden estar en configuraciones de pared simple, doble y múltiple), los nanotubos se cortan en segmentos y opcionalmente se funcionalizan. El corte de los tubos reduce la longitud de los tubos en segmentos de nanotubos de carbón que aquí se definen como Barras de Refuerzo Molecular.

60

65

Se han desarrollado diversos métodos para desagregar nanotubos de carbón en solución. Por ejemplo, los nanotubos de carbón pueden acortarse ampliamente por medios oxidativos y luego dispersarse en solución diluida. Las concentraciones de nanotubos de carbón en las soluciones son a menudo inferiores al 0,1 por ciento en peso/volumen. Los nanotubos de carbón también pueden dispersarse en solución como individuales por sonicación en presencia de un surfactante. Los surfactantes ilustrativos usados para dispersar nanotubos de carbón en solución incluyen, por ejemplo, dodecilsulfato de sodio y polímeros de bloque tales como polímeros de óxido de polietileno-óxido de polipropileno vendidos bajo la marca comercial Pluronic® por BASF. En algunos casos, las soluciones de nanotubos de carbón individualizados pueden prepararse a partir de nanotubos de carbón envueltos en polímero. También se han preparado soluciones de nanotubos

de carbón de pared simple individualizadas mediante el uso de polisacáridos, polipéptidos, polímeros solubles en agua, ácidos nucleicos, ADN, polinucleótidos, poliimididas y polivinilpirrolidona. Descrito en el documento US 7682590 B2 son nanotubos de carbón dispersos en solventes orgánicos polares y métodos para producirlos. En esta descripción, los nanotubos de carbón de pared simple tomados directamente del proceso de monóxido de carbono a alta presión sin ser oxidados se dispersan a concentraciones de 0,01 % en peso mediante el uso de surfactantes no iónicos en n-metilpirrolidona y, además, se filtran usando filtros con porosidad de 0,1 a 3 micrómetros. Según se informa, la mezcla de filtrado resultante más diluida de nanotubos de carbón de pared simple es estable y no forma agregados visibles ni sedimenta.

En cada uno de estos métodos de desagregación de nanotubos de carbón en medios fluidos, como el agua, la concentración de nanotubos de carbón en el medio fluido está más abajo de su concentración umbral de volumen de percolación. Dado que los nanotubos de carbón pueden tener longitudes de muchos micrómetros y, sin embargo, tener un diámetro de 1-50 nanómetros, esto significa que las concentraciones de umbrales de percolación pueden ser tan pequeñas como fracciones de un porcentaje por volumen. Por lo tanto, es altamente conveniente obtener fluidos de nanotubos de carbón con contenido de sólidos por encima de la concentración umbral de percolación según lo determinado por la longitud y el diámetro de los nanotubos de carbón para aplicaciones que requieren un contenido máximo de nanotubos de carbón y un contenido mínimo de solvente, o un contenido máximo de nanotubos de carbón y una viscosidad mínima de fluido. Un ejemplo de una aplicación es la adición de nanotubos de carbón discretos a la pasta de óxido de plomo donde el contenido de agua permitido está restringido y existe la necesidad de una alta concentración de nanotubos de carbón discretos dentro de la pasta de óxido de plomo.

En algunas aplicaciones, por ejemplo, tintas y recubrimientos de impresión, el fluido que contiene concentraciones de nanotubos de carbón discretos por encima del umbral de percolación puede secarse para formar una película en la que los nanotubos de carbón discretos se colapsan entre sí en una densa red de tubos y surfactantes. La película no es ajustable y es conductora. La película, al ser una colección de nanotubos de carbón discretos encapsulados en polímeros, proporciona reducidas preocupaciones de seguridad para los usuarios, con riesgos mínimos de inhalación. El proceso de secado que crea esta película es idéntico al observado durante la impresión de tintas; la tinta impresa tampoco será ajustable, se adherirá bien al papel y otros sustratos, con una mínima posibilidad de que se liberen nanotubos de carbón discretos al aire o al medio ambiente. La mayor concentración de nanotubos de carbón discretos en el fluido móvil permite tales procesos como, pero no se limita a, impresión por chorro de tinta y secado más rápido.

## Resumen

La presente descripción, en diversas modalidades, describe un fluido acuoso homogéneo que comprende nanotubos de carbón discretos que comprenden restos de oxígeno en un intervalo de peso de 0,5 a 8 % en peso del nanotubo de carbón; y al menos un surfactante, en el que una fracción en volumen,  $V$ , de los nanotubos de carbón en el fluido está en el intervalo determinado a partir de la ecuación  $0,6 \leq V \cdot (L/D) \leq 3$ , en donde  $L$  es la longitud promedio del nanotubo de carbón en nanómetros,  $D$  es el diámetro promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, y en donde el fluido tiene una viscosidad menor que 3 Poise a 25 °C. Dicho de otra manera, el valor de  $X$ , de la ecuación  $X = V \cdot (L/D)$ , puede ser de un valor inferior de aproximadamente 0,6 o más, o preferentemente de aproximadamente 0,8 o más; a un valor mayor de  $X$  de aproximadamente 3 o menos, preferentemente aproximadamente 2,7 o menos, con mayor preferencia de aproximadamente 2 o menos, con la máxima preferencia aproximadamente 1,4 o menos. Los límites superior e inferior que se acaban de describir para el valor de  $X$  se pueden combinar en cualquier combinación, pero la combinación más preferida es cuando el valor de  $X$  es de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,4. El fluido es de naturaleza acuosa. Se prefiere el agua.

El fluido comprende un surfactante y que comprende además nanotubos de carbón discretos con superficies que comprenden restos de oxígeno en el intervalo de peso de 0,5 a 8 % en peso del nanotubo de carbón discreto. Aunque no tiene un alcance limitado, los grupos funcionales de la superficie del nanotubo de carbón discreto que típicamente comprenden restos de oxígeno son grupos hidroxilo y carboxilato. Los restos de oxígeno pueden comprender además restos orgánicos o inorgánicos.

En otra modalidad, el fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante que comprende además nanotubos de carbón discretos en donde la mayoría de los nanotubos de carbón discretos son de extremo abierto. Se prefiere que los nanotubos de carbón discretos tengan un contenido de catalizador residual al hacer que los nanotubos de carbón no discretos sean inferiores al 2 % en peso de los nanotubos de carbón discretos.

En una modalidad, el fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante también puede comprender al menos otra especie seleccionada del grupo de materiales carbonáceos, tales como, pero no se limitan a, negro de carbón, grafeno, grafeno oxidado o fibras de carbón. Las fibras de carbón se distinguen de los nanotubos de carbón discretos por tener diámetros promedio de fibra superiores a 100 nanómetros y sólidos en todo el diámetro de la fibra.

En otra modalidad, el fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante comprende surfactante en el intervalo de fracción en peso de surfactante en relación con el peso de nanotubos de carbón discretos mayor que 0,2 y menor que 3. La fracción de peso inferior es mayor que 0,2, preferentemente mayor que 0,25, preferentemente mayor que 0,6 o preferentemente mayor que 1. La fracción en peso mayor es menor que 3, preferentemente menor que 2,5, con mayor preferencia menor que 1,5. Para el alcohol polivinílico como surfactante, el intervalo preferido de fracción en peso

- de surfactante con relación al peso de nanotubos de carbón seco es de 0,225 a 0,55. El surfactante puede comprender un polímero, o una combinación de polímeros, que es soluble en el fluido hasta al menos 0,5 % en peso del polímero con relación al peso del fluido. El polímero puede comprender además un resto de oxígeno y/o azufre, preferentemente alcohol polivinílico o copolímeros del mismo. El alcohol polivinílico o el copolímero de polivinilo puede comprender al menos 50 % en moles de grupos vinil hidroxilo. El surfactante que comprende un resto de azufre puede comprender además grupos sulfonados. Un ejemplo de un surfactante que comprende un resto de azufre es el sulfonato de poliestireno. El polímero que comprende además un peso molecular promedio en peso inferior a 200 kDa, preferentemente inferior a 100 kDa.
- En otra modalidad más, el fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante en donde al menos uno de los surfactantes está al menos parcialmente unido al nanotubo de carbón discreto, preferentemente el 2 % del surfactante está unido, con mayor preferencia aproximadamente el 20 %, con mayor preferencia aproximadamente el 50 %, aún con mayor preferencia aproximadamente 80 % y tanto como 100 %.
- En otra modalidad más, esta invención describe un método para obtener un fluido homogéneo que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante, en donde una fracción en volumen,  $V$ , de los nanotubos de carbón en el fluido está en el intervalo determinado a partir de la ecuación  $0,6 \leq V \cdot (L/D) \leq 3$ , en donde  $L$  es la longitud promedio del nanotubo de carbón en nanómetros,  $D$  es el diámetro promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, y en donde el fluido tiene una viscosidad menor que 3 Poise a 25 °C, que comprende las etapas de:
- formar una mezcla que comprende de 2-50 % en peso de nanotubos de carbón discretos, los nanotubos de carbón discretos que tienen superficies que comprenden restos de oxígeno en el intervalo de peso de 0,5 a 8 % en peso de los nanotubos de carbón discretos, en al menos un fluido acuoso,
  - agregar al menos un surfactante a la mezcla de nanotubos de carbón en una cantidad adecuada para obtener una relación en peso de nanotubos de carbón:surfactante de 1:0,2 a 1:3,
  - opcionalmente, agregar el surfactante como una solución en el fluido,
  - ajustar el pH del fluido acuoso a entre 4 y 9, preferentemente 6-8, con la máxima preferencia de aproximadamente 7,
  - opcionalmente, ajustar la concentración de volumen de nanotubos de carbón con fluido acuoso adicional, y
  - agitar la mezcla mientras se mantiene la temperatura más abajo de 35 °C, preferentemente mediante el uso de un mezclador de alta intensidad, hasta obtener una viscosidad constante.
- En diversas modalidades, el fluido puede usarse para la fabricación de estructuras que contienen nanotubos de carbón que incluyen: fibras, películas, recubrimientos, capas, dispositivos de almacenamiento/recolección de energía, pastas fotoactivas o pastas electroactivas, más específicamente para baterías de plomo ácido o de iones de litio.
- Una modalidad comprende una pasta electroactiva de plomo ácido que comprende el fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante. La pasta electroactiva de plomo ácido comprende óxido de plomo. Los componentes adicionales de la pasta electroactiva podrían incluir plomo, sulfato de plomo, sulfato de bario, negro de carbón y sulfonato de lignina.
- Otra modalidad comprende una pasta electroactiva de iones de litio que comprende el fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante. La pasta electroactiva de iones de litio puede comprender compuestos o elementos que contienen litio que se alean con litio para permitir la absorción y desorción de iones de litio. Los ejemplos de compuestos que contienen litio incluyen óxidos o fosfatos de metales de transición de litio tales como, pero no se limitan a, fosfato de litio y hierro, óxido de litio y cobalto, óxido de litio y manganeso, fosfato de litio y manganeso, titanato de litio y óxido de litio y manganeso y níquel y cobalto.
- Los elementos que se alean con litio son, por ejemplo, pero no se limitan a su alcance, silicio, carbono, aleaciones de silicio-carbono y estaño. Los componentes adicionales de la pasta electroactiva pueden comprender aglutinantes tales como, pero sin limitar su alcance a fluoruro de polivinilideno, carboximetilcelulosa de sodio, ácido poliacrílico, poliacrilonitrilo, alcohol polivinílico, copolímeros de alcohol polivinílico y copolímeros de estireno-butadieno.
- Una modalidad adicional más es una pasta fotoactiva fotovoltaica que comprende el fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante. La pasta fotoactiva comprende compuestos fotoactivos tales como, pero sin limitar su alcance a dióxido de titanio y óxido de estaño. La pasta fotoactiva puede comprender además materiales fotoactivos unidos física o covalentemente a los nanotubos de carbón discretos. La pasta fotoactiva puede comprender además un colorante orgánico fotoactivo. El colorante orgánico fotoactivo también puede unirse a la superficie de los nanotubos de carbón. Un colorante fotoactivo preferido comprende el Rutenio.
- Otra modalidad es un electrolito que comprende el fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante. Los electrolitos son usados en baterías, capacitores y energía fotovoltaica, por ejemplo.

Una modalidad proporciona una tinta que comprende el fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante. La tinta puede comprender además partículas conductoras adicionales tales como, pero sin limitarse a, copos de plata, partículas de cobre, óxido de cobre, grafeno, grafenol. La tinta puede comprender además polímeros conductores que son solubles en el medio fluido.

Otra modalidad es un fluido homogéneo estable a la temperatura que comprende: nanotubos de carbón discretos; y al menos un surfactante amorfo, en donde  $0,6 \leq V \cdot (L/D) \leq 3$ , en donde V es la fracción de volumen, L es la longitud promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, D es el diámetro promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, y en donde el fluido tiene una viscosidad menor a 3 a 25 °C, en donde el fluido mantiene una viscosidad vertible de 0 °C a 60 °C.

En otra modalidad más, un fluido homogéneo que comprende nanotubos de carbón discretos; y al menos un surfactante, en donde  $0,6 \leq V \cdot (L/D) \leq 3$ , en donde V es la fracción de volumen, L es la longitud promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, D es el diámetro promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, y en donde el fluido tiene una viscosidad menor a 3 a 25 °C, en donde el surfactante es biocompatible.

#### Descripción detallada

En la siguiente descripción, se exponen ciertos detalles tales como cantidades específicas, tamaños, etc., para proporcionar un conocimiento profundo de las presentes modalidades descritas en la presente descripción. Sin embargo, será evidente para los expertos en la técnica que la presente descripción puede ponerse en práctica sin tales detalles específicos. En muchos casos, los detalles concernientes a tales consideraciones y similares se han omitido en vista que tales detalles no son necesarios para obtener una comprensión completa de la presente descripción y están dentro de las habilidades de los expertos en la técnica relevante.

Mientras que la mayoría de los términos usados en la presente descripción serán reconocibles por los expertos en la técnica, debe entenderse que, cuando no se define explícitamente, los términos deben interpretarse como la adopción de un significado actualmente aceptado por los expertos en la técnica. En los casos donde la construcción de un término pudiera restarle sentido o esencialmente quedar sin sentido, la definición debe tomarse del Diccionario Webster, 3ra edición, 2009. Las definiciones y/o interpretaciones no deben incorporarse de otras solicitudes de patente, patentes o publicaciones, relacionados o no, a menos que se declare específicamente en esta en esta descripción.

El término "nanotubos de carbón" como se usa en la presente descripción se refiere a alótropos de carbón con una nanoestructura cilíndrica. Los nanotubos pueden ser simples, dobles o multipared.

El término "nanotubos de carbón discretos", como se usa en la presente, se refiere a nanotubos de carbón que se separan para dar tubos individuales sin una ruptura sustancial adicional del tubo. Los tubos individuales pueden organizarse en estructuras tales como una esterilla o fibras orientadas que comprenden muchos tubos individuales.

El término "grafeno" como se usa en la presente se refiere a placas de carbón de grosor atómico individual.

El término "grafeno oxidado" como se usa en la presente se refiere a los productos de placas de grafeno oxidante. Las especies oxidadas están generalmente en los bordes de las placas de grafeno. El grafeno oxidado también puede denominarse grafenol.

El término "nanotubos de carbón oxidados" como se usa en la presente se refiere a los productos de oxidación de los nanotubos de carbón. Generalmente las especies oxidadas son funcionalidades carboxílicas, cetonas, lactonas, anhídrido o hidroxilo.

El término surfactante como se usa en la presente se refiere a un compuesto que reduce la tensión interfacial entre el nanotubo de carbón y el fluido. El surfactante puede estar unido covalentemente, iónicamente o por hidrógeno a la superficie del nanotubo de carbón.

El término fluido como se usa en la presente se refiere a un líquido en donde la viscosidad del líquido es inferior a 3 Poise a 25 °C.

El término "fluido homogéneo", como se usa en la presente, se refiere a un fluido que tiene una viscosidad de menos de 3 Poise a 25 °C y una composición uniforme, es decir, no hay grumos o irregularidades visibles por el ojo humano sin ayuda.

La densidad de los nanotubos de carbón para la interconversión de la fracción en volumen y la fracción en peso se toma como 1,85 g por mililitro.

Los nanotubos de carbón oxidados discretos, denominados alternativamente nanotubos de carbón exfoliados, se obtienen a partir de nanotubos de carbón en conjunto tal como se hace mediante métodos tales como la oxidación mediante el uso de una combinación de ácidos sulfúricos y nítricos concentrados. Las técnicas descritas en el documento PCT/US09/68781, son particularmente útiles en la producción de los nanotubos de carbón discretos usados en esta

invención. Los nanotubos de carbón en conjunto pueden fabricarse a partir de cualquier medio conocido como, por ejemplo, deposición química de vapor, ablación por láser y síntesis de monóxido de carbono a alta presión. Los nanotubos de carbón en conjunto pueden estar presentes en una variedad de formas que incluyen, por ejemplo, hollín, polvo, fibras y papel bucky. Además, los nanotubos de carbón agrupados pueden ser de cualquier longitud, diámetro o quiralidad. Los nanotubos de carbón pueden ser metálicos, semimetálicos, semiconductores o no metálicos en función de su quiralidad y número de paredes. Los nanotubos de carbón oxidados discretos pueden incluir, por ejemplo, nanotubos de carbón de pared simple, pared doble, o nanotubos de carbón de pared múltiple y sus combinaciones.

Durante el proceso de fabricación de nanotubos de carbón discretos o exfoliados (los cuales pueden ser configuraciones simples, dobles y de paredes múltiples), los nanotubos se cortan en segmentos, preferentemente con al menos un extremo abierto, y partículas de catalizador residuales que son interiores a los nanotubos de carbón tal como se mencionó del fabricante se eliminan al menos parcialmente. Este corte de los tubos ayuda con la exfoliación. El corte de los tubos reduce la longitud de los tubos en segmentos de nanotubos de carbón que aquí se definen como Barra de Refuerzo Molecular, BRM. La selección adecuada del material de alimentación de nanotubos de carbón relacionado con el tipo de partículas de catalizador y la distribución en los nanotubos de carbón permite un mayor control sobre las longitudes de los tubos individuales resultantes y la distribución general de la longitud de los tubos. Una selección preferida es donde los sitios internos del catalizador están espaciados uniformemente y donde el catalizador es más eficiente. La relación de aspecto preferida (relación de longitud a diámetro) es mayor que 25 y menor que 200 para un equilibrio de viscosidad y rendimiento mecánico. Preferentemente, sustancialmente todos los extremos del tubo de nanotubos de carbón discretos están abiertos después del proceso de conversión de AM. La selección se puede evaluar mediante el uso de microscopía electrónica y la determinación de la distribución discreta del tubo.

La Barra de Refuerzo Molecular tiene restos oxidados en la superficie. Los restos oxidados incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos, hidroxilos, cetonas y lactonas. Las especies oxidadas pueden reaccionar ventajosamente con especies tales como, pero sin limitar su alcance a un haluro de acilo, epoxi, isocianato, hidroxilo, ácido carboxílico o grupo amina. Esta reacción puede aumentar la estabilidad de la dispersión de AM en el fluido. La fracción en peso de los restos oxidados se determina a partir de la pérdida de peso en el intervalo de temperatura de 200 a 600 °C mediante el uso de un analizador termogravimétrico en nitrógeno a 5 °C/minuto.

El catalizador residual en la Barra de Refuerzo Molecular se determina calentando la Barra de Refuerzo Molecular a 800 °C en aire durante 30 minutos mediante el uso de un analizador termogravimétrico.

Tabla 1:

Longitudes (nm)			
	Condición 1	Condición 2	Condición 3
Media	424	487	721
Error Estándar	25.3	34.9	50
Mediana	407	417.0	672
Desviación Estándar	177	281	315
Varianza de la Muestra	31461	79108	99418
Curtosis	-0.83	1.5	-0.02
Asimetría	0.03	1.2	0.64
Intervalo	650	1270.0	1364
Mínimo	85	85.0	161
Máximo	735	1355	1525

La condición 1 es un ejemplo de una distribución estrecha con una longitud media baja. La condición 2 es un ejemplo de distribución amplia con una longitud media baja. La condición 3 es un ejemplo de longitud media alta y distribución amplia.

Se pueden incluir aditivos y pueden reaccionar más o ser completamente inertes con otros componentes de la formulación. Los aditivos fibrosos pueden ser activos de superficie para reaccionar con el entorno. Para determinar las longitudes de los tubos, una muestra de tubos se diluye en alcohol isopropílico y se somete a sonicación durante 30 minutos. Luego se deposita en una oblea de sílice y el MEB toma imágenes a 15 kV y aumentos de 20 000. Se toman tres imágenes en diferentes lugares. Utilizando el software JEOL (incluido con el MEB), se dibuja un mínimo de 2 líneas en cada imagen y mide la longitud de los tubos que intersecan esta línea.

La inclinación es una medida de la asimetría de una distribución de probabilidad. Un valor positivo significa que la cola en el lado derecho del histograma de distribución es más larga que el lado izquierdo y viceversa. Se prefiere la asimetría

positiva para los nanotubos de la presente invención, lo que indica más tubos de longitudes largas. Un valor de cero significa una distribución relativamente pareja en ambos lados del valor medio. La curtosis es la medida de la forma de la curva de distribución y generalmente es relativa a una distribución normal. Tanto la asimetría como la curtosis no tienen unidades.

5

La siguiente tabla muestra valores representativos de diámetros discretos de nanotubos de carbón:

Tabla 2: Diámetro (no relacionado con la condición anterior)

10

Media del Diámetro (nm*)	12.5		
Mediana del Diámetro (nm)	11.5		
Curtosis	3.6		
Asimetría	1.8		
Relación de aspecto calculada (L/D)	34	39	58
*nm = nanómetro			

15

20

Como resultado de lo anterior, la Barra de Refuerzo Molecular ofrece propiedades mecánicas y de transporte ventajosas cuando se agrega a otros materiales en comparación con los materiales sin Barra de Refuerzo Molecular.

Proceso General para fabricar Nanotubos de Carbón Discreto (NTCD) o Barras de Refuerzo Moleculares (BRM)

25

Como los nanotubos de carbón fabricados, se puede obtener NTC en forma de haces fibrosos de diferentes fuentes para hacer nanotubos de carbón discretos. Sin embargo, para los ejemplos usados en la presente descripción, pueden usarse nanotubos de carbón obtenidos de CNano, Flotube grado 9000. Flotube 9000 tiene menos del 5 % en peso de impurezas, de las cuales aproximadamente el 4 % en peso son metales catalíticos residuales. El diámetro promedio del tubo es de aproximadamente 13 nanómetros mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Los fabricantes de tubos pueden tener diferentes % de impurezas, distribuciones de diámetro de tubo y diámetro de tubo promedio en dependencia de la técnica de fabricación. Otros fabricantes de tubos incluyen Arkema y Southwest Nano Technologies, SweNT

30

Formación discreta de nanotubos de carbón (Exfoliación)

35

La solución de ácido nítrico (más del 60 % en peso de concentración, preferentemente por encima del 65 % de concentración de ácido nítrico, en agua) se usa para exfoliar los nanotubos de carbón. También se pueden usar sistemas de ácidos mixtos (por ejemplo, nítrico y sulfúrico), preferentemente a temperatura ambiente. En adición a los ácidos, se pueden utilizar otros materiales oxidantes como el peróxido de cumeno, el peróxido de hidrógeno o el persulfato de sodio. Pueden usarse diversos sistemas de filtración estándar para separar los nanotubos de carbón del fluido oxidante, como la centrifugación, el vacío y la presión. El tipo de oxidación (ácido, alcohol, cetonas y aldehídos) y su distribución de concentración se ven afectados por la temperatura, el tiempo y otras energías mecánicas adicionales, como la energía de sonicación. El tipo de especies de oxidación deseadas varía en dependencia de los requisitos de formulación de cada tipo de aplicación. Por ejemplo, con cauchos se desea un alto grado de unión entre la matriz de caucho y la superficie del nanotubo de carbón discreto. Esto puede requerir altas concentraciones de ácido carboxílico y grupos hidroxilo en la superficie del nanotubo de carbón discreto.

40

45

Los NTC se añaden del 1 al 5 % en peso, preferentemente alrededor del 1,2 % en peso por volumen de ácido al ácido nítrico a una temperatura de 25 a 50 °C, preferentemente alrededor de 50 °C en un tanque mezclador que se agita y calienta, si es necesario. El ácido se carga primero a través de una tobera y los NTC se cargan a través de una tolva. El mezclador se ventila a un depurador y funciona bajo una ligera presión negativa. Luego, la mezcla se bombea a través de una máquina con capacidad para altas velocidades de cizallamiento, como un sonicador, rotor-estator, molino de chorro o un homogeneizador Gaulin y se alimenta a un tanque de remojo. El tanque de remojo puede reciclarse posterior al tanque de mezcla.

50

55

En otro ejemplo, los NTC se adicionan del 2 al 5 % en peso, preferentemente alrededor del 3 % en peso por volumen de ácido al ácido nítrico a una temperatura de 25 a 90 °C, preferentemente alrededor de 70 °C en un tanque mezclador que se agita y calienta, si es necesario. El ácido se carga primero a través de una tobera y los NTC se cargan a través de una tolva. El mezclador se ventila a un depurador y funciona bajo una ligera presión negativa. Luego, la mezcla se bombea a través de una máquina con capacidad para altas velocidades de cizallamiento, como un sonicador, rotor-estator, molino de chorro o un homogeneizador Gaulin y se alimenta a un tanque de remojo. El tanque de remojo puede reciclarse posterior al tanque de mezcla.

60

En el tanque de remojo, la suspensión de ácido/NTC se remoja a una temperatura de 25 a 100 °C, preferentemente de 50 a 80 °C durante una a ocho horas, en dependencia del grado de oxidación requerida y luego se alimenta a un tanque de sonicador. Este remojo agrega oxidación y ayuda a reducir la energía del sonicador necesaria para oxidar y exfoliar. El tanque está mezclado.

65

Después de que la suspensión de ácido de NTC se empapa, se bombea al tanque de sonicador que tiene un mezclador y se mantiene en el intervalo entre 25 a 100 °C.

5 A continuación, se presenta un proceso ejemplar para hacer nanotubos de carbón discretos: Una mezcla de 16 litros de 1,2 % de NTC (obtenida de CNano, Flotube 9000) en > 65 % de ácido nítrico, se bombea a 1,5 L/min. a través de una celda Hielscher de 1000 vatios mediante el uso un sonotrodo de 34 mm. La presión posterior es  $2,07 \cdot 10^5$  Pa (30 psi), la amplitud se establece en 85 % y los vatios registrados están entre 500-600. Después de bombear todos los 16 litros a través de la celda, la suspensión de NTC se drena de vuelta dentro del Tanque Sonicador y el proceso se repite hasta que los NTC se exfolien a la especificación deseada, por ejemplo, como se prueba por microscopía óptica y/o absorción UV. El número de veces que el material se procesa o repite está en dependencia de la cantidad de energía total requerida para lograr el grado deseado de exfoliación. Para NTC de Flotube grado 9000, esta energía es de 20 000 a 35 000 Joules/gramo, preferentemente 24 000 Joules/gramo de NTC en dependencia del grado de exfoliación requerido. La energía requerida para los NTC suministrados por otros fabricantes puede ser diferente. La cantidad de energía requerida variará también según el grado de exfoliación requerido para una aplicación dada. Para aplicaciones de refuerzo de caucho y baterías de plomo (como pastas), el grado de exfoliación es convenientemente superior al 95 por ciento (lo que significa que aproximadamente el 95 por ciento en peso de los NTC crudos alimentados se convierten o se separan en nanotubos de carbón discretos; el 5 por ciento restante puede permanecer sustancialmente en el estado enredado). El grado de oxidación se puede medir mediante varias pruebas, como la espectroscopía de O1s, la energía dispersiva de rayos X y el análisis termogravimétrico. Una vez hecho esto, los NTC se han convertido en nanotubos de carbón discretos, o Barra de Refuerzo Molecular.

#### Filtración

25 Después de una exfoliación exitosa, la mezcla en suspensión de BRM se transfiere al tanque de contención de Filtración mantenido a una temperatura constante en dependencia de la mezcla de ácido empleada. Esta suspensión de BRM es mucho más viscosa que la suspensión original. Para la centrifugación, se desea que funcione en condiciones en las que la adición de la suspensión se ajuste a las velocidades de eliminación del fluido. Si se desea un filtro de cinta de vacío, hay una zona de eliminación de ácido y se pueden emplear zonas de lavado adicionales con agua. Los filtros de presión generalmente requieren  $0,7 - 6,9 \cdot 10^5$  Pa (10 a 100 libras por pulgada cuadrada) de presión. Las velocidades de filtración pueden ser muy lentas en cualquier sistema de filtro a medida que la torta BRM se comprime y orienta. Una torta delgada permite una baja presión de filtración y velocidades de filtración más rápidas. En tortas más gruesas, la caída de presión requerida para la filtración aumenta dramáticamente y la filtración es muy difícil. La cantidad de ácido eliminado es 65-75 % (5-6 % peso/vol. de BRM al ácido restante en la torta) en la etapa de eliminación de ácido. Este ácido es reciclado. El ácido restante se lava con agua por etapas mediante el uso de agua de 25 a 50 °C. La torta BRM lavada contiene 92-94 % de agua y una baja cantidad de ácido (fase líquida aproximadamente pH 3-5). El BRM se raspa en un tanque de suspensión de agua para fabricar una suspensión para dispersión. Esta suspensión también puede tratarse con más agua u otros ácidos o bases diluidos y filtrarse para eliminar más impurezas si se desea.

40 El pH de la suspensión de BRM se ajusta, tal como por cáustico diluido, en dependencia de los productos químicos de la formulación. Se pueden agregar productos químicos de formulación tales como surfactantes, por ejemplo, sulfonato de lignina o alcohol polivinílico en el caso de productos de batería de ácido de plomo, y la suspensión se mezcla.

45 El BRM formulado luego se bombea a través de un mezclador de alta velocidad de corte, como un sonicador, rotor-estator, molino de chorro o homogeneizador Gaulin, en el tanque del producto. En este punto, el BRM formulado se recoge en el tanque del Producto y se analiza su dispersión por microscopía óptica y UV. Puede ser el producto final como en el aditivo de la batería de ácido de plomo, o puede ser una materia prima para la siguiente etapa, como en el producto de goma Master Batch. Un método adicional puede ser secar por pulverización la dispersión y luego dispersar los tubos discretos en un fluido tal como agua mediante el uso de medios de redispersión tales como los mezcladores de alta velocidad de cizallamiento descritos anteriormente, o un extrusor (tornillo simple o doble).

Los nanotubos de carbón discretos, NTCd, de esta invención pueden tener una relación de aspecto de 10 a 500, preferentemente 25-200 y con la máxima preferencia 50-120.

55 A continuación, se muestra otro proceso ilustrativo para producir nanotubos de carbón discretos: Se agregan 3 litros de ácido sulfúrico (que contiene 97 por ciento de ácido sulfúrico y 3 por ciento de agua) y 1 litro de ácido nítrico concentrado (que contiene 70 por ciento de ácido nítrico y 30 por ciento de agua) en un recipiente de reacción de 10 litros con temperatura controlada equipado con un sonicador y agitador. Se cargan 40 gramos de nanotubos de carbón no discretos, Flotube grado 9000 de la CNano Corporation, en el recipiente del reactor mientras se agita la mezcla ácida y la temperatura se mantiene a 30 °C. La energía del sonicador se establece en 130-150 watts y la reacción continúa durante 3 horas. Después de 3 horas la solución viscosa se transfiere a un filtro con una malla de filtro de 5  $\mu$ m (micras) y gran parte de la mezcla de ácido se elimina por filtrado mediante el uso de una presión de  $6,9 \cdot 10^5$  Pa (100 psi). La torta del filtro se lava una vez con aproximadamente 4 litros de agua desionizada seguido de 1 lavado de aproximadamente 4 litros de solución de hidróxido de amonio a un pH superior a 9 y luego 2 lavados más con 4 litros de agua desionizada. El pH resultante del lavado final es 4,5.

Una pequeña muestra de la torta del filtro se seca al vacío a 100 °C por 4 horas y se toma un análisis termogravimétrico como se describió anteriormente. La cantidad de especies oxidadas sobre la fibra es un 8 por ciento en peso y la relación de aspecto promedio tal como se determina por microscopía electrónica de barrido es de 60. Los nanotubos de carbón discretos (NTC o Barra de Refuerzo Molecular) en forma húmeda se agregan al agua para formar una concentración en peso de 1 por ciento y el pH opcionalmente se ajusta mediante el uso de hidróxido de amonio. Se añade dodecibenceno de sodio de ácido sulfónico a una concentración 1.5 veces la masa de nanotubos de carbón oxidados. La solución se somete a ultrasonidos mientras que se agita hasta que los nanotubos de carbono se dispersan completamente en la solución. Se define una dispersión suficiente de tubos individuales (discretos) cuando la absorción UV a 500 nm está por encima de 1,2 unidades de absorción para una concentración de  $2,5 \times 10^{-5}$  g de nanotubos de carbón oxidado/mL.

Los nanotubos de carbón funcionalizados de la presente descripción generalmente se refieren a la modificación química de cualquiera de los tipos de nanotubos de carbón descritos anteriormente. Tales modificaciones pueden involucrar los extremos del nanotubo, paredes laterales o ambos. Las modificaciones químicas pueden incluir, pero no están limitadas a enlaces covalentes, enlaces iónicos, quimisorción, intercalación, interacciones de surfactantes, envoltura de polímeros, corte, solvatación y sus combinaciones.

Los materiales que comprenden nanotubos de carbón discretos pueden tener otros aditivos, como otras fibras (carbono, grafito, grafeno, polímeros (polipropileno, polietileno, por nombrar solo un par) y partículas (como polvos (negro de carbón), arena, tierra de diatomeas, celulosa, coloides, aglomerados, antimicrobianos y sales inorgánicas).

La Barra de Refuerzo Molecular (BRM) puede comprender del 0,01 al 90 % en peso de la formulación, preferentemente del 0,1 al 50, con mayor preferencia del 0,25 al 25 % en peso de la formulación.

En base a la aplicación deseada (como artículos de espuma de refuerzo), el 10 % en peso o menos de los nanotubos de carbón discretos, la BRM, de la formulación puede comprender una L/D de 100 a 200 y aproximadamente el 30 % o más de los nanotubos de carbón discretos de la BRM de la formulación puede comprender una L/D de 40 a 80. La L/D de los nanotubos de carbón discretos puede ser una distribución unimodal o una distribución multimodal (como una distribución bimodal). Las distribuciones multimodales pueden tener intervalos distribuidos uniformemente de relaciones de aspecto (como el 50 % de un intervalo L/D y aproximadamente el 50 % de otro intervalo L/D). Las distribuciones también pueden ser asimétricas, lo que significa que un por ciento relativamente pequeño de nanotubos de carbón discretos puede tener una L/D específica, mientras que una cantidad mayor puede comprender otra distribución de relación de aspecto. Sin embargo, para esta invención, el promedio de longitud y el promedio de diámetro para los nanotubos de carbón discretos se usa para determinar el valor de "X".

Un experto en la técnica reconocerá que muchos de los aspectos específicos de esta invención ilustrados utilizando un tipo particular de nanotubos de carbón se pueden practicar de manera equivalente dentro del espíritu y alcance de la descripción utilizando otros tipos de nanotubos de carbón.

#### Ejemplos Experimentales

Los siguientes ejemplos experimentales se incluyen para demostrar aspectos particulares de la presente descripción. Los expertos en la técnica deben apreciar que los métodos descritos en los ejemplos que siguen representan meramente modalidades ilustrativas de la descripción. Sin embargo, los expertos en la técnica deben apreciar, a la luz de la presente descripción, que pueden hacerse muchos cambios en las modalidades específicas descritas y obtenerse aun un resultado similar sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención.

#### Ejemplo 1:

Se colocan 15 g de la Barra de Refuerzo Molecular seca (longitud promedio, L, aproximadamente 900 nanómetros; Diámetro Promedio, D, es aproximadamente 13 nanómetros, oxidación al 1,8 % en peso y contenido residual 1,6 % en peso) en un vaso de precipitados de 500 mL. Se añaden 3,375 g de sulfonato de poliestireno, PSS (Spectrum Chemicals, peso molecular, peso promedio 70 kDa) así como 22,5 mL de una solución madre al 15 % y se mezcla con 100 mL de agua mediante el uso de un agitador superior que gira a 800 rpm. Esto proporciona 1 parte de BRM: 0,225 partes de relación PSS, en peso. La mezcla se ajusta a pH 7 con NaOH 1 M y el mezclador superior se ralentiza a 300 rpm. El volumen del fluido se ajusta a un total de 250 mL mediante el uso de agua para producir una mezcla final de 6,0 % en peso de BRM y 1,35 % en peso de PSS (1:0,225) a pH 7. Luego, el fluido se sonica mediante el uso de una sonda de sonicación ajustada a una potencia de aproximadamente 40 W durante 1 hora mientras se mantiene una temperatura más abajo de 35 °C. El fluido se inspecciona utilizando un microscopio óptico con un aumento de 45X y muestra una dispersión uniforme de nanotubos de carbón. Después de tres semanas a 25 °C, la dispersión permanece uniforme. El fluido tiene la viscosidad de la crema que es aproximadamente 0,1 poises.

El valor de X, de la ecuación  $X=V^2/(L/D)$ , es 2.71, donde  $V=[(BRM \text{ Usado, g})/(Densidad \text{ BRM, g/mL})] / (Dispersión \text{ de Volumen, mL}) = [15/1,85]/250 = 0,0324$ , L aproximadamente 900 nanómetros, y D unos 13 nanómetros.

#### Ejemplo 2:

Se colocan 30 g de la Barra de Refuerzo Molecular (longitud promedio, L, de aproximadamente 900 nanómetros; Diámetro Promedio, D, de aproximadamente 13 nanómetros, oxidación en peso de 1,8 % y contenido residual 1,6 % en peso) y se colocan 570 mL de agua en un vaso de precipitados de 1 litro. Se añaden 15 g de alcohol polivinílico, PVA (Sigma, 87-90 % hidrolizado, peso molecular, peso promedio en el intervalo de 30-70 kDa) así como 100 mL de una solución madre al 15 % y se mezcla con 15 mL de agua adicional usando una cabeza de agitador que gira a 800 rpm. Esto da una proporción de 1 parte de BRM en relación con 0,5 partes de PVA, en peso. Después de 5 minutos de agitación, el pH se ajusta a 7 con NaOH 1 M. Se observa que la mezcla reduce considerablemente su viscosidad y el mezclador superior se ralentiza a 300 rpm. El volumen se ajusta a un total de 1 L mediante el uso de agua para producir una mezcla final de 3,0 % de Barra de Refuerzo Molecular y 1,5 % de alcohol polivinílico (1:0,5) en peso a pH 7. Esta mezcla se enfría luego a 8 °C mediante agitación aérea en una habitación fría durante 2 horas. Un mezclador Matten-Gaulin se preenfrió haciendo fluir 1 litro de agua helada a través de su sistema a una presión de 50 MPa. La mezcla de BRM enfriada se hace pasar a través del instrumento dos veces. Una dispersión completa retiene la fluidez de la leche que es de aproximadamente 3 mPa.s (3 cP) durante un período de semanas y mantiene la dispersión completa con poco o ningún cambio observable.

El valor de X de la ecuación  $X=V*(L/D)$  es 1,12, donde  $V=[(BRM Usada, g) / (Densidad BRM, g/mL)] / (Dispersión de Volumen, mL) = [30/1,85]/1000 = 0,0162$ , L promedio es aproximadamente 900 nanómetros, y el promedio D es de aproximadamente 13 nanómetros.

Ejemplo 3:

Como ejemplo 2, excepto que la BRM tiene una longitud promedio de aproximadamente 700 nanómetros, un diámetro promedio de aproximadamente 13 nanómetros, un nivel de oxidación de aproximadamente 2 % en peso de BRM y la composición final es de 2,25 % en peso y PVA de 3,375 % en peso.

El valor de X de la ecuación  $X=V*(L/D)$  es 0,66.

Ejemplo Comparativo 1:

Como en el ejemplo 2, excepto que el pH de la mezcla no está ajustado. El pH final de la mezcla es de aproximadamente 2,5. La mezcla tiene forma de pasta y es difícil de remover. No se logra una dispersión uniforme completa.

Este ejemplo ilustra la importancia de controlar el pH de la mezcla acuosa alrededor de 7.

Ejemplo Comparativo 2:

Se repite el proceso anterior, pero se usan 22,5 g de la Barra de Refuerzo Molecular (longitud promedio, L, de aproximadamente 900 nanómetros; Diámetro Promedio, D, de aproximadamente 13, oxidación de 1,8 % en peso y contenido residual de 1,6 % en peso) y 37,5 mL de solución madre de alcohol polivinílico al 15 % para dar una mezcla que contenga 2,25 % de BRM y 0,56 % de alcohol polivinílico (1:0,25) en peso a pH 7. Esta mezcla se introdujo en el mezclador Matten-Gaulin a 50 MPa sin enfriamiento. Después de una pasada, la mezcla se espesó considerablemente y la temperatura de la mezcla aumentó de 28 °C a 41 °C. El examen de la mezcla por microscopía óptica muestra una pobre dispersión de la Barra de Refuerzo Molecular. Una segunda pasada no alteró la viscosidad y no logró mejorar la calidad de la dispersión, lo que resultó en un fluido no homogéneo. La segunda pasada produjo un salto de temperatura de 35 °C a 46 °C.

El valor de X de la ecuación  $X=V*(L/D)$  es 0,84, donde  $V=[(BRM usado, g) / (densidad de BRM, g/mL)]/(Dispersión de volumen, mL) = [22,5/1,85]/1000 = 0,0121$ , L promedio es aproximadamente 900 nanómetros, y el promedio de D es de aproximadamente 13 nanómetros. Este ejemplo ilustra la importancia de mantener la temperatura de la mezcla durante el mezclado más abajo de aproximadamente 35 °C para obtener una buena dispersión de la Barra de Refuerzo Molecular con un valor de X superior a 0,6.

Ejemplo Comparativo 3:

Se agregan 22,5 g de la Barra de Refuerzo Molecular seca (longitud media, L, aproximadamente 900 nanómetros; Diámetro Promedio, D, aproximadamente 13 nanómetros, oxidación 1,8 % en peso y contenido residual 1,6 % en peso) a un vaso de precipitados de 500 mL. A este vaso de precipitados, se añaden 11,25 g de alcohol polivinílico, así como 75 mL de una solución madre de alcohol polivinílico al 15 %. Se agrega agua para dar un volumen total de 250 mL y una mezcla de 9 % en peso de la Barra de Refuerzo Molecular y 4,5 % en peso de alcohol polivinílico. Incluso después de ajustar el pH de la mezcla a 7 con NaOH 1 M y enfriar el vaso de precipitados, la viscosidad de la mezcla es simplemente demasiado alta para ser agitable con el agitador superior. La mezcla forma una pasta de alta viscosidad y la Barra de Refuerzo Molecular no se dispersa mediante el uso de sonicación.

El valor de X de la ecuación  $X=V*(L/D)$  es 3,36, donde  $V = [(BRM Usada, g)/(densidad de BRM, g/mL)]/(dispersión de volumen, mL) = [22,5/1,85]/250 = 0,0486$ , L promedio es aproximadamente 900 nanómetros, y el promedio D es de aproximadamente 13 nanómetros. Esto ilustra que, para obtener una dispersión fluida de la Barra de Refuerzo Molecular, el valor de X es menor que aproximadamente 3.

Ejemplo 4 y Ejemplo comparativo 4 - Pasta Ácida de Plomo

5 La Tabla 3 muestra composiciones para hacer una pasta de ánodo para una batería de ácido de plomo para el ejemplo comparativo 4 de pasta sin fluido que contiene nanotubos de carbón discretos y el ejemplo 4, una pasta de ánodo de ácido de plomo con fluido descrito en el ejemplo 3. El expansor (Hammond) es una composición de sulfonato de lignina, sulfato de bario y negro de carbón en la relación en peso 1:1:0,5, respectivamente. Una bandada típica es el tereftalato de polietileno o nylon en forma fibrosa y se agrega al polvo seco de óxido de plomo. El expansor se agrega al polvo seco de óxido de plomo, luego se agrega agua y se mezcla, seguido de una lenta adición y mezcla de ácido sulfúrico, de 1,4 gravedad específica, mientras se mantiene la temperatura más abajo de 55 °C. En el ejemplo 4, el fluido del ejemplo 3 se agrega junto con el agua al óxido de plomo seguido de una adición lenta del ácido sulfúrico para fabricar un material del ánodo. El material del ánodo se pega a las rejillas de plomo, se seca y se ensambla en una batería con rejillas de óxido de plomo seco para los cátodos, seguido de la formación estándar de la batería como se registra en otra parte, es decir, Baterías de Plomo Ácido: Ciencia y Tecnología: Ciencia y Tecnología, Elsevier 2011. Autor: D. Pavlov.

15 Con relación al ejemplo comparativo 4 de pasta sin BRM, el ejemplo 4 mostró una mayor eficiencia de carga de al menos 30 % a 14,2v de tensión de carga, un aumento de la velocidad de carga de al menos 200 % y al menos 50 % de polarización más baja entre 14 y 15 volts . La polarización es la diferencia entre la tensión de la batería en equilibrio y el que tiene un flujo de corriente. Con relación a el ejemplo comparativo 4 de la pasta sin BRM, el ejemplo 4 mostró un aumento del ciclo de vida de al menos un 60 %, la aceptación de carga dinámica es mayor en al menos un 50 % y la aceptación de carga en frío es mayor en al menos un 10 %.

Ejemplo 5:

25 Un fluido que comprende nanotubos de carbón discretos y uno o más surfactantes puede unirse a compuestos que contienen elementos del Grupo 1 al 7, preferentemente del Grupo 3 al 7 de la tabla periódica estándar. Como un ejemplo, se agregó una alícuota del Ejemplo 3 a 50 mL de un fluido acuoso, ya sea neutro o ácido. Esta mezcla se diluye para formar una solución negra/marrón homogénea bien dispersa con un contenido final discreto de nanotubos de carbón que se aproxima al 0,1 % p/v. Cuando se agregan 10 g de óxido de plomo a esta dilución y se mezclan brevemente, el óxido de plomo se hunde y el fluido se vuelve transparente e incoloro, lo que indica que los nanotubos de carbón discretos se han adherido al óxido de plomo. La adición de 30 mg de negro de carbón a una solución ácida equivalente de óxido de plomo como se indicó anteriormente no dio como resultado un fluido transparente por encima del óxido de plomo sedimentado en el mismo marco de tiempo de bastidor.

Tabla 3:

	Pasta Control sin BRM	Ejemplo 4
	% en peso	% en peso
Óxido de Plomo	81.66	81.40
Rebaño de fibra	0.05	0.05
Expansor	0.50	0.50
Nanotubos de carbón discretos	0.00	0.13
Alcohol polivinílico	0.00	0.20
Agua	9.59	9.56
Ácido sulfúrico 1,4 gravedad específica	8.20	8.17

## REIVINDICACIONES

1. Un fluido acuoso homogéneo que comprende:  
 5 nanotubos de carbón discretos que comprenden restos de oxígeno en un intervalo de peso de 0,5 a 8 % en peso del nanotubo de carbón; y  
 al menos un surfactante.  
 en donde  $0,6 \leq V*(L/D) \leq 3$ , en donde V es la fracción de volumen, L es la longitud promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, D es el diámetro promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, y en donde el fluido tiene una viscosidad menor a 3 a 25 °C.
- 10 2. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos uno de los surfactantes está al menos parcialmente unido al nanotubo de carbón discreto.
- 15 3. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la mayoría de los nanotubos de carbón discretos son de extremo abierto.
4. El fluido de una cualquier una de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, en donde el catalizador residual de la fabricación de los nanotubos de carbón es inferior al 2 % en peso de los nanotubos de carbón.
- 20 5. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además al menos una otra especie seleccionada del grupo de materiales carbonáceos.
6. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el surfactante está presente en una cantidad adecuada para obtener una relación en peso de nanotubos de carbón: surfactante de 1:0,2 a 1:3.
- 25 7. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el surfactante comprende un polímero soluble en el fluido hasta al menos 0,5 % en peso con con relación al peso del fluido.
- 30 8. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el surfactante comprende un polímero que comprende además un resto de oxígeno y/o azufre; preferentemente que tiene un peso molecular de menos de 200 kDa.
9. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el surfactante comprende alcohol polivinílico o copolímero de alcohol polivinílico, en donde al menos 50 % en moles de las unidades de vinilo comprenden grupos hidroxilo.
- 35 10. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el surfactante comprende el sulfonato de poliestireno.
11. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, que es estable a la temperatura, en donde el fluido mantiene una viscosidad vertible de 0 °C a 60 °C.
- 40 12. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el surfactante es biocompatible.
13. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el 10 % o menos de los nanotubos de carbón discretos comprenden una L/D de 100 a 200, y aproximadamente el 30 % o más de los nanotubos de carbón discretos comprenden una L/D de 40 a 80.
- 45 14. El fluido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la distribución L/D es asimétrica, lo que significa que un por ciento relativamente pequeño de nanotubos de carbón discretos tiene una L/D específica, mientras que una cantidad mayor comprende otra distribución de relación de aspecto.
- 50 15. Un método para obtener un fluido acuoso homogéneo que comprende nanotubos de carbón discretos y surfactante, en donde una fracción en volumen, V, de los nanotubos de carbón en el fluido está en el intervalo determinado a partir de la ecuación  $0,6 \leq V*(L/D) \leq 3$ , en donde L es la longitud promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, D es el diámetro promedio del nanotubo de carbón en nanómetros, y en donde el fluido acuoso tiene una viscosidad menor que 3 Poise a 25 °C, que comprende:
  - 55 a) formar una mezcla que comprende del 2-50 % en peso de nanotubos de carbón discretos, los nanotubos de carbón discretos que tienen superficies que comprenden restos de oxígeno en el intervalo de peso de 0,5 a 8 % en peso de los nanotubos de carbón discretos, en al menos un fluido acuoso,
  - b) agregar al menos un surfactante a la mezcla de nanotubos de carbón en una cantidad adecuada para obtener una relación en peso de nanotubos de carbón: surfactante de 1:0,2 a 1:3,
  - 60 c) opcionalmente, agregar el surfactante como una solución al fluido,
  - d) ajustar el pH del fluido acuoso a entre 4 y 9, preferentemente 6-8, con la máxima preferencia a aproximadamente 7,
  - e) opcionalmente, ajustar la concentración de volumen de nanotubos de carbón con fluido acuoso adicional, y
  - 65 f) agitar la mezcla mientras se mantiene la temperatura más abajo de 35 °C.
16. Una pasta electroactiva de plomo ácido que comprende el fluido de acuerdo con la reivindicación 1.

5

17. Una pasta electroactiva de iones de litio que comprende el fluido de acuerdo con la reivindicación 1.
18. Una pasta fotoactiva fotovoltaica que comprende el fluido de acuerdo con la reivindicación 1.
19. Un electrolito que comprende el fluido de acuerdo con la reivindicación 1.
20. Una tinta que comprende el fluido de acuerdo con la reivindicación 1.