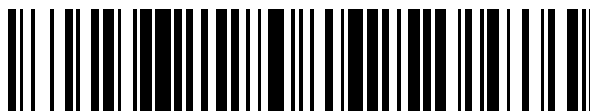


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 044**

51 Int. Cl.:

B82B 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2008 PCT/US2008/069517**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2009 WO09029341**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2008 E 08828283 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2173655**

54 Título: **Alineación de nanotubos químicamente asistida dentro de estructuras extensibles**

30 Prioridad:

09.07.2007 US 958758 P

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

05.10.2020

73 Titular/es:

**NANOCOMP TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
57 Daniel Webster Hwy
Merrimack, NH 03054, US**

72 Inventor/es:

**LASHMORE, DAVID, S.;
BRADEN, ROBERT;
HART, ANASTASIOS, JOHN y
WELCH, JOHN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 785 044 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

Alineación de nanotubos químicamente asistida dentro de estructuras extensibles

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la alineación de nanotubos, y más particularmente, a procedimientos para alinear sustancialmente nanotubos dentro de estructuras extensibles, tales como hilos o láminas no tejidas hechas de nanotubos.

Antecedentes

10 Los nanotubos se pueden fabricar usando una variedad de estrategias. Por ejemplo, los nanotubos se pueden producir mediante la deposición química de vapor (CVD) de manera que se puede hacer que los nanotubos se depositen en una correa o cilindro móvil, donde los nanotubos se consolidan para formar una lámina no tejida. Alternativamente, los nanotubos pueden ser tomados por un dispositivo de hilatura y pueden hilarse para formar un hilo. Los nanotubos recogidos en forma de hilos, láminas no tejidas o estructuras extensibles similares también se pueden fabricar por otros medios. Por ejemplo, los nanotubos se pueden dispersar en una solución tensioactivo en agua, y luego hacer que se precipiten en un tambor o membrana de filtro, donde posteriormente se pueden secar y retirar como un tipo de papel. De modo similar, los nanotubos recogidos en forma de hilos también se pueden producir a partir de soluciones, y se conoce bien en la técnica. En general, los nanotubos producidos dentro de estas estructuras extensibles pueden ser de pared simple (SWNT) o de paredes múltiples (MWNT), y pueden estar hechos, por ejemplo, de carbono, boro o una combinación de los mismos. El documento WO2006/137893 A2 divulga un procedimiento para alinear nanotubos de carbono en fibras, cuerdas, películas o cintas (estructuras extensibles), que comprende: humedecer las estructuras con metanol o con una solución de polímero; y estirar la estructura con rodillos. El documento también divulga un sistema para llevar a cabo el procedimiento anterior, que comprende rodillos de estiramiento y un depósito. Los documentos US 2004/177451, y el de Aland Vigolo et al., Applied Physics Letters 81, 2002, 1210-1212 divulgan procedimientos similares para alinear nanotubos de carbono en fibras y láminas en presencia de PVA.

25 Debido a la naturaleza aleatoria del procedimiento de cultivo y fabricación, así como del procedimiento de recolección, la textura, junto con la posición de los nanotubos en relación con los nanotubos adyacentes dentro de la estructura extensible, también puede ser aleatoria. En otras palabras, los nanotubos dentro de estas estructuras extensibles pueden no estar bien alineados, particularmente para las láminas no tejidas.

30 Dado que hay ciertas propiedades físicas y mecánicas que dependen de la alineación, la naturaleza aleatoria de los nanotubos dentro de estas estructuras extensibles puede afectar las propiedades de estas estructuras extensibles. Las propiedades que pueden verse afectadas incluyen la resistencia a la tracción y el módulo elástico, la conductividad eléctrica, la conductividad térmica, el coeficiente de Seebeck, el coeficiente de Peltier y la densidad. Otras propiedades que pueden verse afectadas incluyen el índice complejo de refracción, la dependencia de la frecuencia de la resistividad y la reactividad química.

35 Abordar el problema de alineación de nanotubos antes de la formación de la estructura extensible puede ser engorroso, costoso y prohibitivo en relación con el procedimiento de fabricación.

En consecuencia, sería deseable proporcionar un procedimiento que pueda mejorar la alineación de los nanotubos dentro de una estructura extensible, a la vez que sea económico, posterior a la formación de la estructura extensible.

Resumen de la invención

40 La invención se define en las reivindicaciones 1 a 15. La presente invención proporciona, en una forma de realización, un procedimiento para alinear sustancialmente nanotubos dentro de una estructura extensible, tal como se define en la reivindicación 1. El procedimiento incluye agregar un producto químico a la estructura extensible que tiene nanotubos no alineados para humedecer la estructura extensible. A continuación, la estructura extensible puede estirarse para alinear sustancialmente entre sí los nanotubos dentro de la estructura extensible. La estructura extensible estirada también puede exhibir contactos mejorados entre nanotubos adyacentes, lo que puede dar como resultado una mayor conductividad eléctrica y térmica, así como también resistencia a la tracción. En una forma de realización, la cantidad de estiramiento puede ser de aproximadamente 5 por ciento a varias veces la longitud original de la estructura extensible. Posteriormente, la estructura estirada puede lavarse y/o exponerse al calor para eliminar cualquier residuo. En una forma de realización, la etapa de lavado puede realizarse usando un tratamiento térmico, un tratamiento químico, un tratamiento electroquímico o una combinación de los mismos.

55 La presente invención también proporciona, en una forma de realización, un sistema para alinear sustancialmente nanotubos dentro de una estructura extensible, tal como se define en la reivindicación 15. El sistema incluye un aparato de estiramiento de rodillos de tracción que tiene, entre otras cosas, engranajes que pueden crear una diferencia en las velocidades de los rodillos, para estirar los nanotubos y alinearlos dentro de la estructura extensible. En una forma de realización, se pueden usar motores de paso en lugar de engranajes para generar una

diferencia en las velocidades de los rodillos. El sistema incluye un mecanismo para humedecer la estructura extensible para ayudar en el procedimiento de estiramiento.

5 La presente invención proporciona además un sistema para alinear sustancialmente nanotubos dentro de una lámina no tejida extensible, tal como se define en la reivindicación 15. El sistema, en una forma de realización, incluye rodillos opuestos, alrededor de los cuales se puede envolver la lámina no tejida. Los rodillos opuestos pueden estar diseñados para girar, mientras que uno o ambos se trasladan (es decir, se alejan uno del otro). El sistema incluye un mecanismo tal como un depósito para humedecer la lámina no tejida extensible para ayudar en el procedimiento de estiramiento.

Breve descripción de los dibujos

10 La figura 1A ilustra un sistema para generar nanotubos y recoger los nanotubos como una lámina no tejida.

La figura 1B ilustra una parte de una lámina no tejida antes de estirarse con los nanotubos entremezclados y sustancialmente en desalineación entre sí.

La figura 2 ilustra un sistema de estiramiento de rodillo de tracción para usar en conexión con una forma de realización de la presente invención.

15 La figura 3 ilustra otro sistema de estiramiento para uso en el estiramiento de láminas extensibles no tejidas.

La figura 4 es una micrografía electrónica de barrido que ilustra la posición relativa de los nanotubos en una estructura extensible antes y después del estiramiento.

La figura 5 ilustra un sistema para generar nanotubos y recoger los nanotubos en forma de hilo.

Descripción de formas de realización específicas

20 Los nanotubos para su uso en relación con la presente invención pueden fabricarse usando una variedad de estrategias. Actualmente, existen múltiples procedimientos y variaciones de los mismos para el cultivo de nanotubos. Estos incluyen: (1) Deposición química de vapor (CVD), un procedimiento común que puede ocurrir a presiones cercanas a la ambiental o a altas presiones, y a temperaturas superiores a aproximadamente 400°C, (2) Descarga de arco voltaico, un procedimiento a alta temperatura que puede dar lugar a tubos que tienen un alto grado de perfección, y (3) ablación con láser. Debe observarse que, aunque se hace referencia a continuación a nanotubos sintetizados a partir de carbono, se puede(n) usar otro(s) compuesto(s) en relación con la síntesis de nanotubos para usar con la presente invención. También son posibles otros procedimientos, como la CVD de plasma o similares. Además, se entiende que los nanotubos de boro también se pueden cultivar en un entorno similar, pero con diferentes precursores químicos.

30 La presente invención, en una forma de realización, emplea un procedimiento CVD o procedimientos similares de pirólisis en fase gaseosa conocidos en la industria para generar las nanoestructuras apropiadas, incluidos los nanotubos. En particular, dado que las temperaturas de crecimiento para CVD pueden ser comparativamente bajas que varían, por ejemplo, desde aproximadamente 400°C a aproximadamente 1300°C, se pueden cultivar nanotubos de carbono, tanto de pared simple (SWNT) como de pared múltiple (MWNT), en una forma de realización, a partir de partículas de catalizador nanoestructurales introducidas en gases reactivos que contienen carbono (es decir, fuente de carbono gaseoso), ya sea por adición de partículas existentes o por síntesis in situ de las partículas de un precursor organometálico, o incluso catalizadores no metálicos. Aunque pueden cultivarse tanto SWNT como MWNT, en ciertos casos pueden preferirse SWNT debido a su tasa de crecimiento relativamente más alta y a su tendencia a formar cuerdas, lo que puede ofrecer ventajas en el manejo, la seguridad y la resistencia.

40 Además, la resistencia de los SWNT y MWNT individuales generados para su uso en relación con la presente invención puede ser de aproximadamente 30 GPa o más. La resistencia, como se debe notar, es sensible a los defectos. Sin embargo, el módulo elástico de los SWNT y MWNT fabricados para usar con la presente invención típicamente no es sensible a defectos y puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,2 TPa. Además, la deformación al fallo, que generalmente puede ser un parámetro sensible a la estructura, puede variar de un pequeño porcentaje a un máximo de aproximadamente el 12% en la presente invención.

45 Además, los nanotubos de la presente invención pueden proveerse de un diámetro relativamente pequeño, de modo que se pueda generar una capacitancia relativamente alta. En una forma de realización de la presente invención, los nanotubos de la presente invención pueden proveerse de un diámetro en un intervalo de menos de 1 nm a aproximadamente 10 nm. Debe apreciarse que cuanto menor sea el diámetro de los nanotubos, mayor será el área de superficie por gramo de nanotubos, y, por lo tanto, mayor será la capacitancia que se puede generar. Por ejemplo, suponiendo una capacitancia de 50 micro-Faradios por cm para el grafeno y una densidad de aproximadamente 1.5 g/cm³ para los SWNT, la capacitancia se puede calcular utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Capacitancia (Faradios / gramo)} = 1333 / d \text{ (nm)}$$

Por lo tanto, suponiendo un textil uniforme de tubos de 1 nm de diámetro sin protección, entonces debería ser factible una capacitancia específica de 1333 Faradios por gramo, despreciando la pérdida en el área de superficie cuando se forman cuerdas y despreciando la pérdida del área activa para los nanotubos que pueden estar protegido por nanotubos adyacentes.

5 Con referencia ahora a la figura 1A, se ilustra un sistema 10, similar al divulgado en el documento US2007036709, para uso en la fabricación de nanotubos. El sistema 10, en una forma de realización, puede estar acoplado a una cámara de síntesis 11. La cámara de síntesis 11, en general, incluye un extremo de entrada 111, en el que se pueden suministrar gases de reacción, una zona caliente 112, donde puede ocurrir la síntesis de nanotubos de longitud extendida 113, y un extremo de salida 114 desde el cual pueden salir y recogerse los productos de la
10 reacción, más precisamente, los nanotubos y los gases de escape. Los nanotubos generados, en una forma de realización, pueden ser nanotubos individuales, haces de nanotubos y/o nanotubos entrelazados (por ejemplo, cuerdas de nanotubos). Además, la cámara de síntesis 11 puede incluir, en una forma de realización, un tubo de cuarzo 115 que se extiende a través de un horno 116.

15 El sistema 10, en una forma de realización de la presente invención, también puede incluir una carcasa 12 diseñada para ser sustancialmente hermética al aire, a fin de minimizar la liberación de partículas potencialmente peligrosas en el aire desde el interior de la cámara de síntesis 11 al ambiente. La carcasa 12 también puede actuar para evitar que el oxígeno entre en el sistema 10 y llegue a la cámara de síntesis 11. En particular, la presencia de oxígeno dentro de la cámara de síntesis 11 puede afectar la integridad y comprometer la producción de los nanotubos 113.

20 El sistema 10 también puede incluir una correa móvil 120, colocada dentro de la carcasa 12, diseñada para recoger nanotubos sintetizados 113 hechos de un procedimiento CVD dentro de la cámara de síntesis 11 del sistema 10. En particular, la correa 120 se puede usar para permitir que los nanotubos recogidos sobre ella formen posteriormente una estructura extensible 121 sustancialmente continua, por ejemplo, una lámina no tejida, como se ilustra en la figura 1B, o un hilo de nanotubos retorcidos y entrelazados. Dicha lámina no tejida puede generarse a partir de nanotubos 113 compactados, sustancialmente no alineados y entremezclados, haces de nanotubos o nanotubos
25 entrelazados (por ejemplo, cuerdas de nanotubos), con suficiente integridad estructural para ser manejados como una lámina.

30 Para recoger los nanotubos fabricados 113, la correa 120 puede colocarse adyacente al extremo de salida 114 de la cámara de síntesis 11 para permitir que los nanotubos se depositen en la correa 120. En una forma de realización, la correa 120 puede colocarse sustancialmente paralela al flujo de gas desde el extremo de salida 114, como se ilustra en la figura 1A. Alternativamente, la correa 120 puede colocarse sustancialmente perpendicular al flujo de gas desde el extremo de salida 114 y puede ser de naturaleza porosa para permitir que el flujo de gas que transporta los nanomateriales pase de los mismos. La correa 120 puede estar diseñada como un bucle continuo, similar a una cinta transportadora convencional. Con ese fin, la correa 120, en una forma de realización, puede adoptar la forma de bucle alrededor de los elementos giratorios opuestos 122 (por ejemplo, rodillos) y puede ser accionada por un dispositivo mecánico, tal como un motor eléctrico. En una forma de realización, el motor puede controlarse mediante el uso de un sistema de control, tal como un ordenador o microprocesador, de modo que puedan optimizarse la tensión y la velocidad.

35 Aunque no se muestra, debe apreciarse que los nanotubos generados por el sistema 10 también pueden recogerse como un hilo, como se proporciona a continuación en el Ejemplo II. Tal estrategia se divulga en el documento US2007036709.

Procedimiento y aparato de estiramiento

Una vez que se han recogido los nanotubos 113 y la estructura extensible 121 formada en la correa 120, la estructura extensible 121 puede retirarse de la correa 120 para estirarse.

45 El estiramiento, de acuerdo con una forma de realización de la presente invención, permite que los nanotubos, haces de nanotubos y/o cuerdas de nanotubos entremezclados y sustancialmente no alineados dentro de la estructura extensible se alineen sustancialmente. Además, el estiramiento puede poner en contacto los nanotubos adyacentes entre sí y puede mejorar los puntos de contacto entre nanotubos adyacentes, haces de nanotubos y/o cuerdas de nanotubos. El contacto mejorado entre nanotubos adyacentes, en una forma de realización, puede conducir a una conductividad aumentada (por ejemplo, eléctrica y térmica), así como a la resistencia a la tracción de la estructura extensible 121, en comparación con la de una estructura extensible con nanotubos sustancialmente no
50 alineados.

55 Debe apreciarse que la estructura extensible 121 puede estirarse para permitir la alineación de nanotubos usando cualquier tipo de aparato que produzca un estiramiento local. El estiramiento, por ejemplo, puede realizarse sobre una gran cantidad de material de estructura extensible. Sin embargo, el riesgo de que el material se alargue en un área débil o defecto, en tal estrategia, puede ser mayor que si el aparato de estiramiento estuviera diseñado para estirar el material de manera incremental en una longitud relativamente más pequeña (es decir, estiramiento local). De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, los sistemas 20 o 30, como se ilustra en la Fig. 2

y la Fig. 3, respectivamente, pueden usarse en conexión con el procedimiento de estiramiento incrementalmente a una distancia relativamente menor.

En una forma de realización, antes del estiramiento, la estructura extensible 121 puede exponerse a ciertos productos químicos (por ejemplo, mezcla o solución) o permitir la humectación de la estructura, de modo que posteriormente se pueda realizar un estiramiento suficiente. Para humedecer la estructura extensible 121, la estructura puede, en una forma de realización, sumergirse en una solución líquida antes de montar la estructura en el sistema de estiramiento 20 o el sistema de estiramiento 30. Alternativamente, la estructura extensible 121 puede montarse primero en el sistema de estiramiento, luego rociarse posteriormente con la mezcla o solución química apropiada hasta que la estructura pueda humedecerse lo suficiente. De acuerdo con una forma de realización, puede ser ventajoso que la estructura extensible 121 permanezca sustancialmente húmeda durante un período de tiempo, por ejemplo, de unos pocos minutos a más de un día, dependiendo del grosor de la estructura extensible o de la naturaleza de los productos químicos que se utilizan.

Una vez suficientemente humedecida, la estructura extensible 121 puede estar sujeta a alargamiento (es decir, estiramiento) para hacer que los nanotubos 113 entremezclados y sustancialmente no alineados se alineen sustancialmente a lo largo de la dirección del estiramiento.

Mirando ahora la figura 2, se proporciona el sistema 20 para estirar la estructura extensible 121. El sistema 20, en una forma de realización, puede incluir un primer conjunto de rodillos de tracción 21A, B y un segundo conjunto de rodillos de tracción 22A, B colocados dentro del marco 23. El diseño de los rodillos de tracción 21A, B y el rodillo de tracción 22A, B, como se ilustra, permite que la estructura extensible 121 se alimente y apriete entre cada uno de los rodillos de tracción 21A, B y los rodillos de tracción 22A, B. Además, el primer conjunto de rodillos de tracción 21A, B y el segundo conjunto de rodillos de tracción 22A, B pueden diseñarse para que giren a diferentes velocidades para permitir el estiramiento de la estructura extensible 121. Como ejemplo, las diferencias en las velocidades entre los dos conjuntos de rodillos de tracción pueden variar de aproximadamente 1 por ciento a aproximadamente 30 por ciento, y en una forma de realización, aproximadamente 5 por ciento. En una forma de realización, las diferencias en las velocidades de rotación de los rodillos de tracción 21 pueden controlarse mediante el uso de engranajes 24. Alternativamente, pueden usarse motores de paso para controlar las velocidades de rotación de los rodillos de tracción 21. Por supuesto, se puede usar cualquier mecanismo de control conocido en la técnica, siempre que las velocidades de rotación se puedan controlar suficientemente.

Con referencia ahora a la figura 3, se proporciona el sistema 30 para estirar la estructura extensible 121. El sistema 30, en una forma de realización, puede incluir rodillos opuestos 31, cada uno capaz de girar alrededor de su eje. Al proporcionar rodillos opuestos 31, la estructura extensible 121 puede colocarse como un bucle alrededor de los rodillos opuestos 31. Los rodillos opuestos 31, en una forma de realización, pueden ser rodillos de PTFE y pueden montarse en un mecanismo de traslación 32 para permitir que los rodillos se muevan lejos el uno del otro. La capacidad de rotar, mientras que uno o ambos rodillos 31 se trasladan simultáneamente (es decir, se alejan del otro) puede permitir que la estructura extensible 121 se estire, una vez que la estructura extensible 121 se ha colocado alrededor de los rodillos opuestos 31. En una forma de realización, la distancia aproximada al comienzo del estiramiento entre rodillos opuestos 31 puede estar a una distancia predeterminada, por ejemplo, aproximadamente 15 pulgadas o cualquier distancia deseada apropiada para la estructura extensible 121 que se estira. El tiempo de estiramiento, por otro lado, puede conducirse durante aproximadamente dos horas o hasta que se pueda lograr aproximadamente un 30% de alargamiento o más. El sistema 30 también puede incluir un sistema de pulverización (no mostrado) que tiene un depósito con la mezcla o solución química para humedecer la estructura extensible 121. Tal sistema de pulverización también puede proporcionarse para el sistema 20, si así se desea.

En general, la tasa de alargamiento, cuando se utiliza el sistema 20 o el sistema 30, puede ser de aproximadamente 0.001 por ciento por minuto a aproximadamente 5 por ciento por minuto. Se pueden obtener resultados suficientemente buenos con una tasa de alargamiento de aproximadamente 0.3 por ciento por minuto.

En una forma de realización con la que se puede estirar un hilo, dicho hilo se puede estirar hasta un punto en el que se puede reducir su diámetro (es decir, tex), para permitir que el hilado posterior aumente la resistencia a la tracción.

Para las estructuras extensibles 121 que son una lámina no tejida o un hilo, la cantidad de estiramiento puede ser de aproximadamente 5 por ciento a varias veces la longitud original de la lámina o del hilo.

Debe apreciarse que, aunque el estiramiento se puede hacer mecánicamente por el sistema 20 (Fig. 2) y/o el sistema 30 (Fig. 3), el estiramiento de la estructura extensible 121 para permitir una alineación sustancial de los nanotubos también se puede realizar a mano, por soplado de gas a presión sobre la estructura extensible 121, por vacío, o una combinación de los mismos.

Tras un estiramiento suficiente, se puede lograr una alineación sustancial de los nanotubos dentro de la estructura extensible 121, como se ilustra en la figura 4. Esta alineación, en una forma de realización, puede ser proporcional al grado de estiramiento, como se evidencia y se describe más adelante por el cambio en la resistividad con el grado de estiramiento, y con el aumento de las propiedades mecánicas con el grado de estiramiento. Además, el estiramiento también puede mejorar otras propiedades de la estructura extensible 121. Específicamente, se pueden

mejorar los contactos entre nanotubos adyacentes, haces de nanotubos y/o cuerdas de nanotubos, lo que puede resultar en una mayor conductividad (por ejemplo, eléctrica y térmica), así como la resistencia a la tracción de la estructura extensible 121.

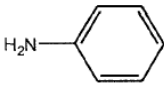
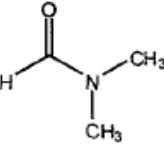
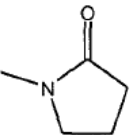
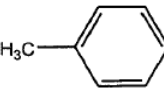
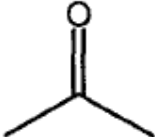
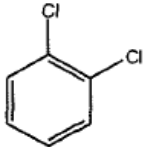
Tratamiento químico

- 5 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la humectación de la estructura extensible 121 puede llevarse a cabo a un intervalo de temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 50°C. En una forma de realización particular, la humectación de la estructura 121 puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 23°C.

- 10 La mezcla o solución química utilizada para humedecer la estructura extensible 121 en relación con el procedimiento de estiramiento de la presente invención puede incluir, en una forma de realización, una mezcla de disolventes y tensioactivos enumerados en las Tablas 1 y 2 más adelante, en cualquier combinación diferente.

Los disolventes que pueden usarse en relación con la presente invención pueden ser productos químicos comunes para la dispersión de nanotubos de carbono (CNT). Además, los disolventes probados fueron elegidos por su capacidad para humedecer los CNT's y como portadores de tensioactivos (Tabla 1).

- 15 Tabla 1. Disolventes utilizados para disolver el tensioactivo y humedecer la superficie de los CNT's.

Sustancia química	Fórmula	Estructura
Anilina (fenil amina, amino benceno)	C_6H_7N	
DMF (Dimetil formamida)	C_3H_7NO	
NMP (N-metilpirrolidona)	C_5H_9NO	
Toluene (metilbenceno)	C_7H_8	
Acetone (dimetil cetona)	CH_3COCH_3	
Diclorobenceno	$C_6H_4Cl_2$	

Cabe señalar que anilina, DMF y NMP tienen grupos funcionales amida/amina reactivos que pueden formar enlaces iónicos o de hidrógeno con sitios de unión abiertos en la superficie del nanotubo de carbono. Dependiendo de los objetivos de tratamiento posteriores, este enlace puede ser útil.

- 20 Los tensioactivos que pueden usarse en conexión con la presente invención, por otro lado, pueden incluir tensioactivos que pueden interactuar con la superficie de los nanotubos de carbono mediante, por ejemplo, las fuerzas de Van der Waals. En particular, los disolventes polares usados aquí pueden causar interacciones de van der Waals entre las 'colas' hidrófugas de las moléculas de tensioactivo y la superficie de los nanotubos de carbono,

para permitir que la 'cabeza' cargada de la molécula de tensioactivo se oriente lejos de la superficie de los nanotubos de carbono, solubilizando o humedeciendo mejor los nanotubos de carbono en el disolvente. Además, una vez que el tensioactivo está en la superficie de los nanotubos de carbono, puede evitar la refloculación de los nanotubos de carbono mediante, por ejemplo, efectos estéricos y electrostáticos.

5 Debe apreciarse que, dado que los nanotubos son generalmente inertes e hidrófugos, una superficie sustancialmente prístina puede ser ideal para las interacciones con la "cola" hidrófuga del tensioactivo. Además, aunque los sitios de unión en la superficie de los nanotubos de carbono pueden utilizarse para funcionalizar los nanotubos, como se discutió anteriormente, dichos sitios de unión pueden estar bloqueados por la presencia del tensioactivo. Esto no se debe a que el agente tensioactivo esté tomando el enlace disponible, sino a que el tamaño del tensioactivo puede actuar para impedir que el disolvente se una estéricamente a los nanotubos de carbono.

10 En una forma de realización de la presente invención, la concentración del tensioactivo, tal como ZetaSperse, que se puede usar varía de aproximadamente 0,1 por ciento a aproximadamente 5 por ciento en volumen, y puede ser preferiblemente de alrededor de 1 por ciento en volumen.

15 En otra forma de realización de la invención, los polímeros de cadena grande también pueden usarse como dispersantes para nanotubos de carbono. Estos polímeros difieren de los tensioactivos en la forma en que mantienen separados los nanotubos de carbono. En particular, el tamaño de estos polímeros puede permitir que estas grandes cadenas de polímeros separen estéricamente los nanotubos.

Los tensioactivos y polímeros adecuados para esta aplicación se proporcionan a continuación en la Tabla 2.

20 Tabla 2. Tensioactivos y polímeros utilizados como lubricantes para el alargamiento mecánico asistido químicamente de textiles de CNT

Tensioactivos aniónicos	<ul style="list-style-type: none"> - dodecil sulfato de sodio (SDS) - dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS, NaDDBS) - dodecilsulfonato de sodio (SDSA) - <i>n</i>-lauroilsarcosinato de sodio (Sarkosyl) - alquilalilsulfosuccinato de sodio (TREM) - poliestireno sulfonato (PSS) - colato de sodio
Tensioactivos catiónicos	<ul style="list-style-type: none"> - bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) - bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)
Tensioactivos aniónicos/catiónicos	-ZetaSperse 2300
Tensioactivos no iónicos	<ul style="list-style-type: none"> - serie Brij - serie Tween - serie Triton X - Poli(vinilpirrolidona) (PVP) - polímero de tres bloques PEO-PBO-PEO (EBE) - polímero de tres bloques PEO-PPO-PEO (serie Pluronic®)

25 La mezcla química para usar en conexión con el procedimiento de humectación de la presente invención, por lo tanto, puede incluir (i) un disolvente que incluye anilina (fenilamina, aminobenceno), DMF (dimetilformamida), NMP (N-metilpirrolidona), tolueno (metilbenceno), acetona (dimetil cetona) o diclorobenceno, (ii) un tensioactivo que incluye un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo aniónico/catiónico o un tensioactivo no iónico, como se proporcionó anteriormente, en cualquier combinación, y también puede incluir (iii) un dispersante que incluye cualquiera de los polímeros de cadena grande proporcionados anteriormente.

Retirar la sustancia química

30 Después del procedimiento de alargamiento o estiramiento, la estructura extensible 121 puede lavarse en un disolvente apropiado, como acetona. Posteriormente, la estructura estirada puede secarse al aire, luego hornearse

5 en un horno al aire a temperaturas que pueden estar por debajo de aproximadamente 400°C. El procedimiento de lavado y secado puede ser eficaz para eliminar los productos químicos utilizados en el procedimiento de estiramiento. El procedimiento de lavado y secado, cuando se usa acetona en una forma de realización, también puede mejorar aún más los contactos entre nanotubos adyacentes, para aumentar aún más la conductividad (por ejemplo, eléctrica y térmica) de la estructura extensible 121.

Aunque se divulga acetona, se debe apreciar que la etapa de lavado se puede lograr usando uno de un tratamiento térmico, un tratamiento químico, un tratamiento electroquímico o una combinación de los mismos.

Ejemplo I

10 Se produjo una lámina no tejida de nanotubos de carbono de pared simple por deposición de CVD sobre una cinta móvil. Esta lámina no tejida (es decir, estructura extensible) tenía dimensiones de aproximadamente 8 pulgadas (185.76 cm) por aproximadamente 36 pulgadas (835.92 cm), con una densidad de área de aproximadamente 1 mg/cm². La densidad volumétrica aproximada de esta lámina no tejida fue de aproximadamente 0.2 g/cm³. Esta lámina no tejida se montó en el sistema 30 de la Figura 3 y se roció con una solución de DMF y ZetaSpense. La solución de DMF y ZetaSpense se dejó en remojo durante un período de aproximadamente 10 minutos. La lámina no tejida se estiró luego en el sistema 30 a una velocidad de alargamiento de aproximadamente 1 pulgada/hora (23.22 cm/hora) a una velocidad de rotación de aproximadamente 7 rpm.

Después del estiramiento, la lámina no tejida se remojó en acetona, se dejó secar al aire y luego se horneó al aire a una temperatura de 350°C durante aproximadamente 3 horas.

20 Se tomaron muestras de esta lámina estirada no tejida a partir de la cual se realizaron mediciones de propiedades. Los resultados de las mediciones se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3

Propiedad	Antes	Después
Resistividad	8 X 10 ⁻⁴ Ω-cm	2 X 10 ⁻⁴ Ω-cm
Resistencia a tracción	200 MPa	800 MPa
Coefficiente de Seebeck	6 μV/°K	43 μV/°K

Ejemplo II

25 Se produjo un hilo parcialmente hilado hecho de nanotubos de carbono de pared simple mediante un procedimiento CVD, similar al descrito en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N° de serie 11/488,387, incorporada aquí como referencia.

30 Con referencia ahora a la Fig. 5, con producción en estado estacionario usando un procedimiento de CVD de la presente invención, los nanotubos 51 pueden recogerse desde dentro de una cámara de síntesis 52 y después puede formarse un hilo 53. Específicamente, a medida que los nanotubos 51 emergen de la cámara de síntesis 52, pueden recogerse en un haz 54, alimentarse al extremo de admisión 55 de un huso 56, y posteriormente hilarse o torcerse en el hilo 53 dentro de él. Debe observarse que un giro continuo al hilo 53 puede acumular suficiente tensión angular para causar la rotación cerca de un punto donde los nuevos nanotubos 51 llegan al huso 56 para avanzar el procedimiento de formación del hilo. Además, puede aplicarse una tensión continua al hilo 53 o puede permitirse su avance en la cámara de recogida 58 a una velocidad controlada, para permitir su absorción circunferencialmente alrededor de un carrete 57.

Típicamente, la formación del hilo resulta de un manojo de nanotubos que posteriormente pueden hilarse apretadamente en un hilo retorcido. Alternativamente, un giro principal del hilo puede anclarse en algún punto dentro del sistema 10 y los nanotubos recogidos pueden enrollarse sobre el hilo retorcido. Ambos modos de cultivo pueden ponerse en práctica en conexión con la presente invención.

40 El hilo generado puede sumergirse en una solución de anilina, luego estirarse a mano en aproximadamente un 500 por ciento (es decir, 5 veces su longitud inicial). En una forma de realización, el hilo puede remojarse durante un período de aproximadamente 1 hora y luego estirarse. Se tomó una muestra del material estirado para mediciones de propiedades y estos resultados se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4

Propiedad	Antes	Después
Resistividad	$3.0 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$	$1.6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$
Resistencia a tracción	1000 MPa	1600 MPa

- Debe apreciarse que las diferencias observadas en las propiedades entre la estructura extensible que tiene nanotubos sustancialmente alineados y puntos de contacto aumentados entre nanotubos adyacentes (después) y la estructura extensible que tiene nanotubos sustancialmente no alineados (antes) tanto en el Ejemplo I (lámina no tejida) como en el Ejemplo II (hilo) son severas. Por ejemplo, la resistencia a la tracción de los nanotubos no alineados en la lámina no tejida cambia de aproximadamente 200 MPa a 800 MPa tras la alineación, mientras que el coeficiente Seebeck cambia de aproximadamente 5 micro-V por grado K a aproximadamente 50 micro-V por grado K. Además, la resistividad y, por lo tanto, la conductividad cambia de aproximadamente $8 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ a aproximadamente $2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$.
- 5
- 10 En cuanto al hilo, aunque los nanotubos en el hilo están más alineados que la lámina no tejida al principio, una mejora en la resistencia a la tracción, de aproximadamente 1000 MPa a aproximadamente 1600 MPa, y la resistividad, de aproximadamente $3.0 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ a aproximadamente $1.6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ también se observaron al alinear los nanotubos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para alinear nanotubos dentro de una estructura extensible; el procedimiento comprende:
- 5 proporcionar una nanoestructura formada por haces de nanotubos sustancialmente no-alineadas, cuerdas de nanotubos sustancialmente no alineados y nanotubos sustancialmente no alineados, en donde la nanoestructura es una lámina no tejida o un hilo;
- exponer los nanotubos dentro de la estructura a una solución que tiene un disolvente y un tensioactivo para mejorar la separación de los nanotubos dentro de la estructura; y
- 10 estirar la estructura, después del paso de exposición, para alinear sustancialmente los nanotubos entre sí dentro de la estructura y formar una pluralidad de puntos de contacto entre nanotubos adyacentes dentro de la estructura estirada,
- en donde la estructura estirada tiene una disminución relativa en resistividad y un aumento relativo en la resistencia a la tracción en comparación con la estructura antes de los pasos de exposición y de estiramiento.
2. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual, en el paso de proporcionar, los nanotubos incluyen uno de nanotubos de carbono, nanotubos de boro, o una combinación de los mismos, o los nanotubos incluyen uno de los nanotubos de una sola pared, nanotubos de paredes múltiples, o una combinación de los mismos.
- 15 3. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual, en el paso de exposición, el disolvente incluye uno de anilina (fenil amina, amino benceno), DMF (dimetil formamida), NMP (N-metilpirrolidona), tolueno (metilbenceno), acetona (dimetil cetona), o diclorobenceno.
- 20 4. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual, en el paso de exposición, el tensioactivo incluye uno de un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo aniónico/catiónico, o un tensioactivo no iónico.
- 25 5. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual, en el paso de exposición, la solución incluye cualquier combinación de (i) un disolvente, que incluye, anilina (fenil amina, amino benceno), DMF (dimetil formamida), NMP (N-metilpirrolidona), tolueno (metilbenceno), acetona (dimetil cetona), o diclorobenceno, y (ii) un tensioactivo, que incluye un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo aniónico/catiónico, o un tensioactivo no iónico.
- 30 6. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual, en el paso de exposición, la solución incluye (A), (B) o (C):
- (A) anilina sola o en combinación con uno de dodecilsulfato de sodio (SDS), dodecilbencenosulfonato de sodio (SDBS, NaDDBS), dodecilsulfonato de sodio (SDSA), n-lauroilsarcosinato de sodio sodio (Sarkosyl), alquil-alil-sulfosuccinato de sodio (TREM), poliestireno sulfonato (PSS), colato de sodio, bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), ZetaSpense 2300, serie Brij, serie Tween, serie Triton X, Poli(vinilpirrolidona) (PVP), polímero de tres bloques PEO-PBO-PEO (EBE), polímeros de tres bloques PEO-PPO-PEO (serie Pluronic®), o tensioactivos similares; o
- 35 (B) DMF sola o en combinación con uno de dodecil sulfato de sodio (SDS), dodecilbencenosulfonato de sodio (SDBS, NaDDBS), dodecilsulfonato de sodio (SDSA), n-lauroilsarcosinato de sodio sodio (Sarkosyl), alquil-alil-sulfosuccinato de sodio (TREM), poliestireno sulfonato (PSS), colato de sodio, bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), ZetaSpense 2300, serie Brij, serie Tween, serie Triton X, poli(vinilpirrolidona) (PVP), polímero de tres bloques PEO-PBO-PEO (EBE), polímeros de tres bloques PEO-PPO-PEO (serie Pluronic®), o tensioactivos similares; o
- 40 (C) acetona sola o en combinación con uno de dodecil-sulfato de sodio (SDS), dodecilbencenosulfonato de sodio (SDBS, NaDDBS), dodecilsulfonato de sodio (SDSA), n-lauroilsarcosinato de sodio sodio (Sarkosyl), alquil-alil-sulfosuccinato de sodio (TREM), poliestireno sulfonato (PSS), colato de sodio, bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), ZetaSpense 2300, serie Brij, serie Tween, serie Triton X, poli(vinilpirrolidona) (PVP), polímero de tres bloques PEO-PBO-PEO (EBE), polímeros de tres bloques PEO-PPO-PEO (serie Pluronic®), o tensioactivos similares.
- 45 7. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual, en el paso de exposición, la solución incluye anilina pura en combinación con ZetaSpense, o la solución incluye DMF pura en combinación con ZetaSpense, o la solución incluye DMF pura en combinación con SDS, o la solución incluye acetona pura en combinación con Zetasperse, o la solución incluye acetona pura en combinación con SDS.
- 50 8. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual, en el paso de exposición, la solución incluye o-diclorobenceno solo o en combinación con uno de dodecil sulfato de sodio (SDS), dodecilbencenosulfonato de sodio (SDBS, NaDDBS), dodecilsulfonato de sodio (SDSA), n-lauroilsarcosinato de sodio sodio (Sarkosyl),

alquilalilsulfosuccinato de sodio (TREM), poliestireno sulfonato (PSS), colato de sodio, bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), ZetaSpense 2300, serie Brij, serie Tween, serie Triton X, poli(vinilpirrolidona) (PVP), polímero de tres bloques PEO-PBO-PEO (EBE), polímeros de tres bloques PEO-PPO-PEO (Pluronic® Series), o tensioactivos similares.

- 5 9. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual, en el paso de exposición, la solución incluye tensioactivo ZetaSpense a una concentración entre alrededor de 0.1 % y alrededor de 5% en volumen, preferiblemente en el cual la solución incluye tensioactivo ZetaSpense a una concentración de alrededor de 1% en volumen.
- 10 10. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual el paso de exposición se efectúa a un intervalo de temperatura desde alrededor de 20 grados Celsius a alrededor de 50 grados Celsius, preferiblemente a la temperatura de alrededor de 23 grados Celsius.
11. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, en el cual el paso de estiramiento se hace en un aparato mecánico, o en el cual el paso de estiramiento se hace a mano, mediante soplado de gas presurizado sobre la tela, por vacío o mediante una combinación de los mismos.
- 15 12. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 1, que además incluye lavar la estructura estirada en un disolvente para retirar cualquier residuo.
13. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 12, en el cual la etapa de lavado incluye uno de un tratamiento térmico, un tratamiento químico, un tratamiento químico, o una combinación de los mismos.
- 20 14. Un procedimiento como se describe en la reivindicación 12, que además incluye exposición la estructura lavada a una temperatura inferior a alrededor de 400° C.
15. Un sistema para alinear nanotubos dentro de una estructura, y el sistema comprende:
 rodillos opuestos alrededor de los cuales puede enrollarse una estructura;
 un mecanismo para girar los rodillos;
 medios para permitir que los rodillos se muevan lejos uno de otro en la medida que giran para estirar la estructura; y
- 25 un depósito que contiene una solución que tiene un disolvente y un tensioactivo y del cual puede despacharse solución para humectar la estructura para ayudar en el procedimiento de estiramiento; o
 un primer y un segundo conjunto de rodillos de tracción adyacentes entre sí, y que se diseñan para permitir que la estructura se alimente entre los rodillos de tracción de cada conjunto;
- 30 un mecanismo para permitir que cada conjunto de rodillos de tracción gire independientemente entre sí para estirar la estructura que se está alimentando; y
 un depósito que contiene una solución que tiene un disolvente y un tensioactivo y desde el cual puede despacharse la solución para humectar la estructura para ayudar en el procedimiento de estiramiento.
16. Un sistema como se describe en la reivindicación 15, en el cual los rodillos opuestos están diseñados para permitir que la estructura se monte en un bucle alrededor de los rodillos.
- 35 17. Un sistema como se describe en la reivindicación 15, en el cual un conjunto de rodillos de tracción está diseñado para mover a una velocidad ligeramente más rápida que otro conjunto de rodillos de tracción, preferiblemente en el cual una diferencia en velocidad entre el conjunto de rodillos de tracción varía desde alrededor de 1% a alrededor de 30%.

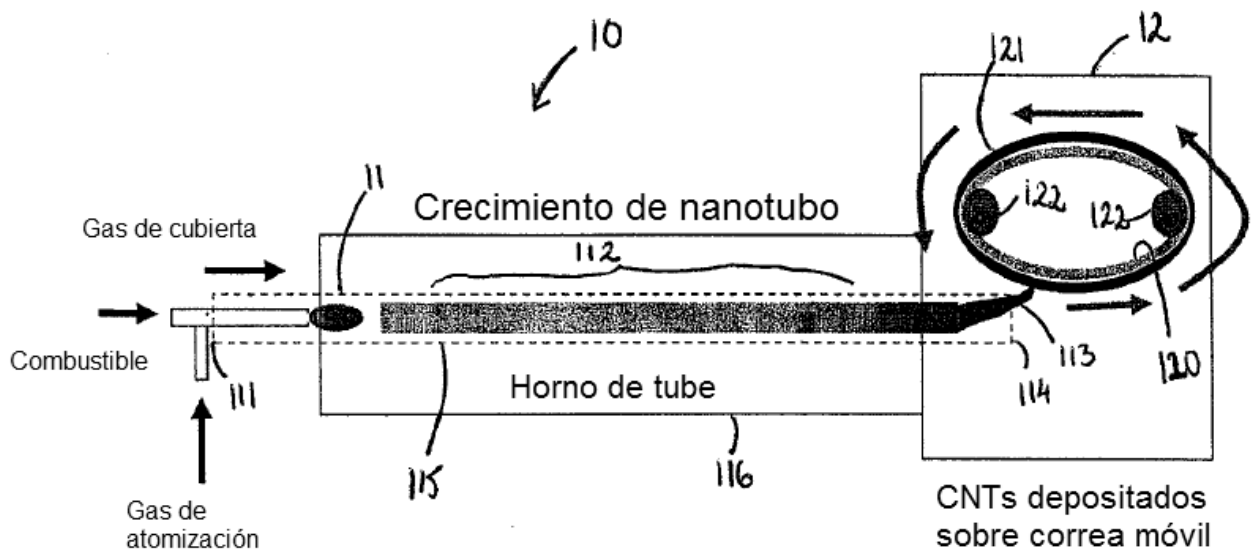


Fig. 1A

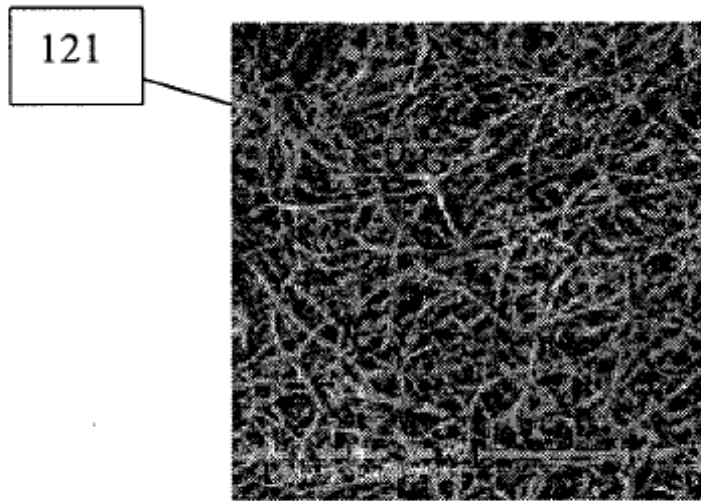


Fig. 1B

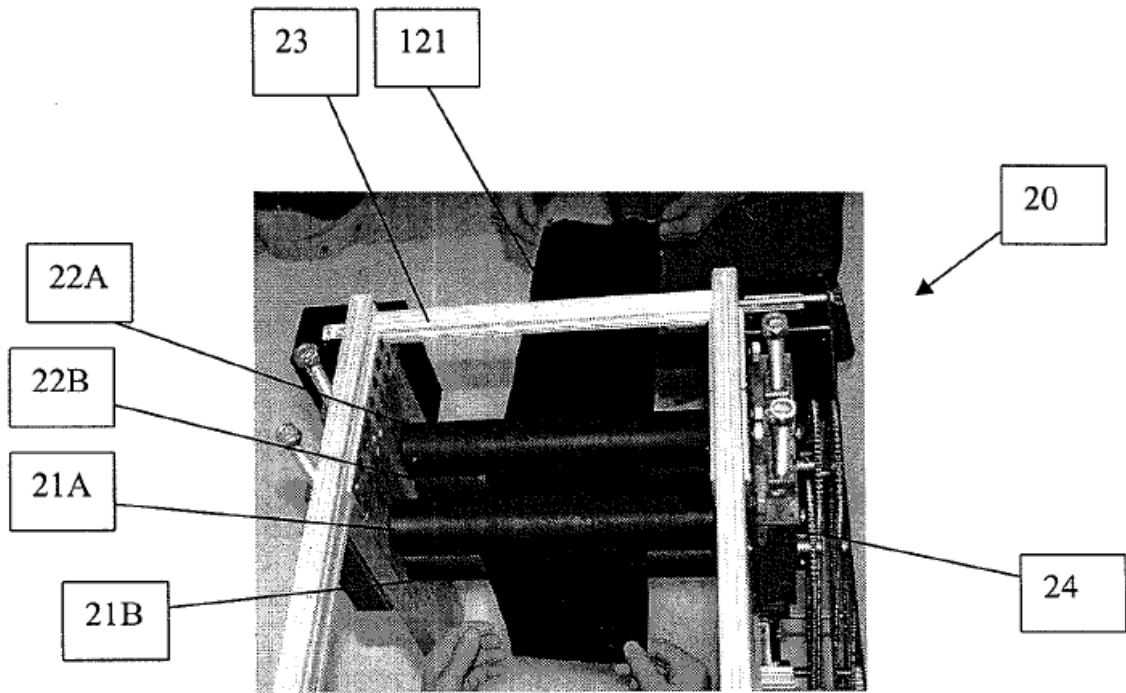


Fig. 2

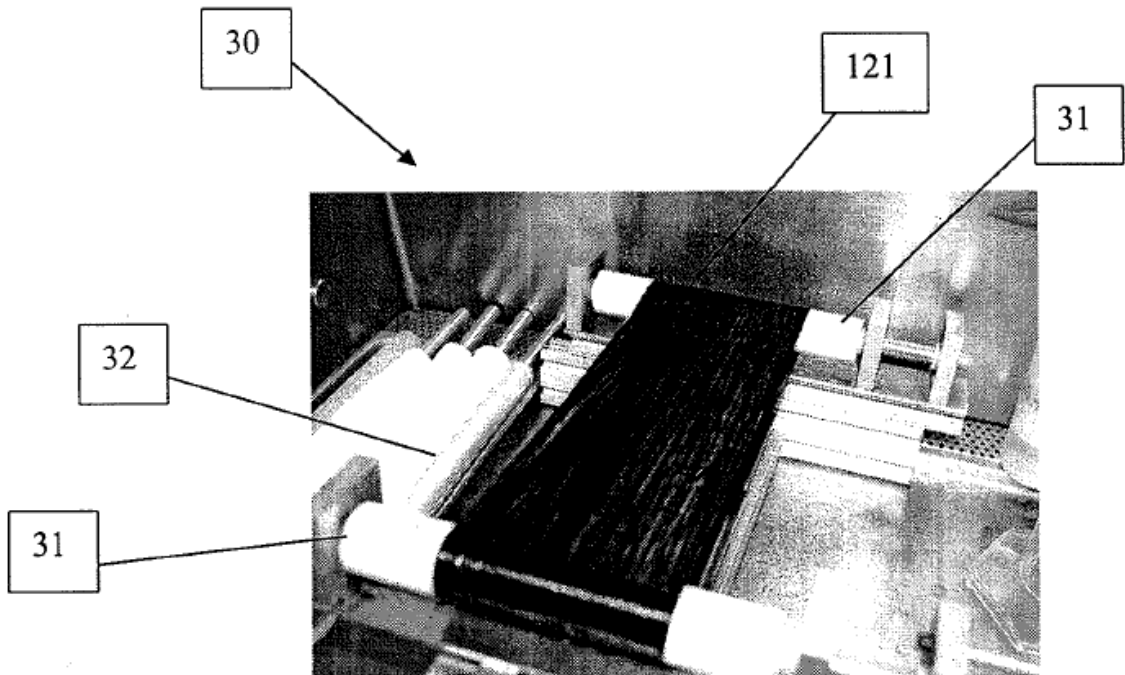


Fig. 3

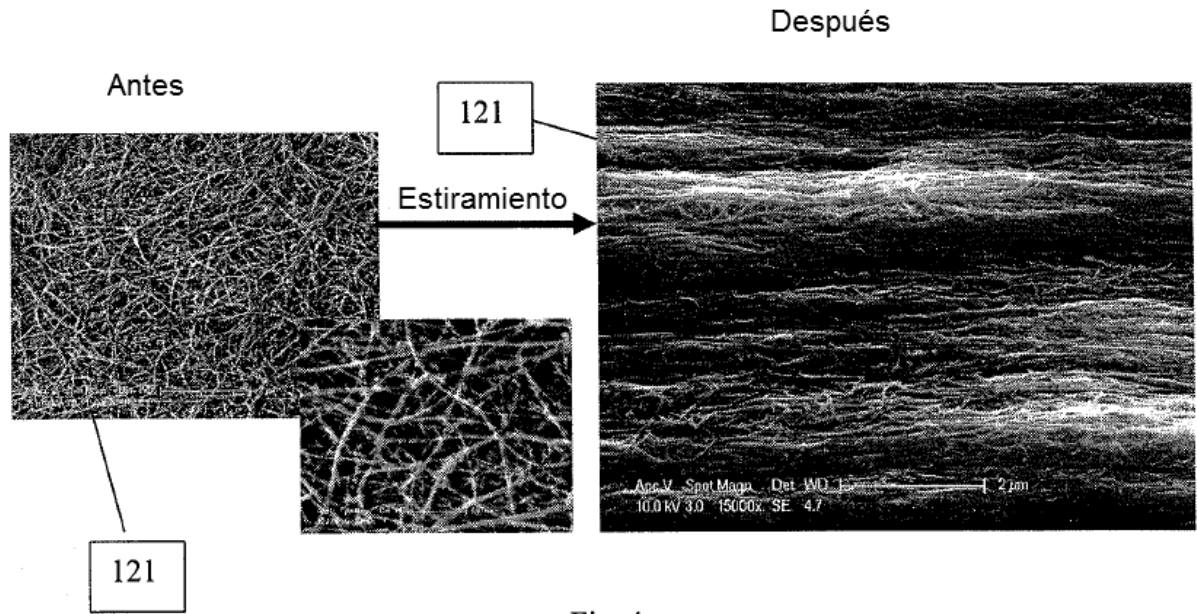


Fig. 4

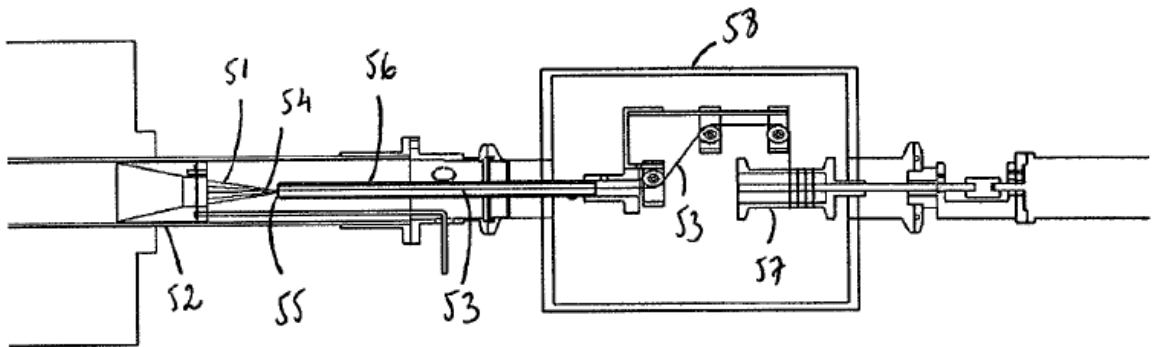


Fig. 5