

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. November 2006 (23.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/122736 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
D21H 21/52 (2006.01)

KOLARIC, Ivica [DE/DE]; Häberlin 17, 73730 Esslingen (DE). **NEMEC, Dominik** [HR/DE]; Schopenhauerstr. 298, 70565 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/004557

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** **MAMMEL, Ulrike**; Tilsiter Strasse 3, 71065 Sindelfingen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Mai 2006 (15.05.2006)

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**
10 2005 023 764.9 19. Mai 2005 (19.05.2005) DE
20 2005 013 821.5 31. August 2005 (31.08.2005) DE
20 2005 013 822.3 31. August 2005 (31.08.2005) DE
20 2005 014 678.1
16. September 2005 (16.09.2005) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

Veröffentlicht:

(71) **Anmelder und**

(72) **Erfinder:** **VON WIRTH, Walter** [DE/CH]; Holderenweg 10, CH-8134 Adliswil (CH).

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **HYING, Klaus** [DE/DE]; Gänsebergstrasse 15, 70437 Stuttgart (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** NANOTUBE COMPOSITE SYSTEMS, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND USE OF THE SAME IN HEATING ELEMENTS

(54) **Bezeichnung:** NANOTUBES UMFASSENDE VERBUNDSYSTEME, VERFAHREN IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DERSELBEN IN HEIZELEMENTEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a nanotube composite system. The inventive system is an especially flat system comprising nanotubes and fibers, the nanotubes being substantially adsorbed to the fibers. The invention also relates to a method for producing a nanotube comprising system, whereby the nanotubes and fibers are dispersed in a dispersant. The invention finally relates to the use of the inventive composite materials in heating elements.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Nanotubes umfassendes System, wobei das System ein Nanotubes und Fasern umfassendes, insbesondere flächiges Verbundsystem ist und die Nanotubes im Wesentlichen an den Fasern adsorbiert sind. Auch betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Nanotubes umfassenden Systems, wobei Nanotubes und Fasern in einem Dispersionsmittel dispergiert werden. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Verbundmaterialien in Heizelementen.

WO 2006/122736 A2

Nanotubes umfassende Verbundsysteme, Verfahren ihrer Herstellung und Verwendung derselben in Heizelementen

Die vorliegende Erfindung betrifft Nanotubes umfassende Systeme, insbesondere flächige Systeme, sowie Verfahren ihrer Herstellung und die Verwendung der Nanotubes umfassenden Systeme in Heizelementen.

Nanotubes weisen eine Vielzahl von interessanten Eigenschaften wie eine hohe Wärmeleitfähigkeit sowie exzellente mechanische und elektrische Eigenschaften auf, weshalb sie für eine Vielzahl von Applikationen untersucht werden. Auch eine direkte Umwandlung von elektrischer in mechanische Energie ist möglich (Aktor), so dass eine Fülle von Anwendungsmöglichkeiten bis hin zu einem künstlichen Muskel denkbar sind. In Kombination mit geeigneten dielektrischen Materialien lassen sich zudem leistungsfähige Kondensatoren herstellen. Auch ein Einsatz als biologischer Nährboden ist möglich.

Bis heute ist die Herstellung flächiger Strukturen, die vollständig oder zu einem hohen Anteil aus Nanotubes, insbesondere Carbon-Nanotubes, bestehen, aufwändig, mit großen Schwierigkeiten behaftet und auf kleine flächige Körper begrenzt.

Bei den bislang bekannten Verfahren wird das Carbon-Nanotube-Rohmaterial zunächst unter Anwendung von Ultraschall und Einsatz eines Tensids dispergiert. Die hydrophobe Natur der Carbon-Nanotubes sowie die starken van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Tubes bewirken eine schlechte Dispergierbarkeit. Die Carbon-Nanotube-Konzentration ist daher in einer wässrigen Tensidlösung auf etwa 0,1 % begrenzt. Zur Abtrennung von Verunreinigungen, Partikeln und amorphem Kohlenstoff wird die Suspension zentrifugiert und anschließend abdekantiert. Im Anschluss wird die Suspension über einen Mikrofilter abfiltriert, wobei sich das flächige Bucky-Paper ausbildet. Zur Beschleunigung des Filtrationsprozesses wird das Filtrat entweder mit Unterdruck durch den Filter gesaugt oder mittels Überdruck durch den Filter gepresst. Zur Entfernung des Tensids muss das Bucky-Paper mehrmals mit destilliertem Wasser gespült werden. Zum Schluss wird es vorsichtig vom Filter abgetrennt und getrocknet.

Den Autoren ist nicht bekannt, dass mit dem bislang bekannten Verfahren Bucky-Paper mit einem Durchmesser von mehr als 90 mm und Dicken von mehr als 0,3 mm realisiert werden konnten.

Die Herstellung großer Flächen scheitert bei diesen bekannten Verfahren auch daran, dass über große Flächen bei dem diskontinuierlichen Verfahren keine einheitliche Schichtdicke und Dichte erhalten werden kann.

Zudem ist das bekannte Verfahren sehr personal- und zeitintensiv. In der Regel dauert beispielsweise die Herstellung eines Bucky-Papers mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Schichtdicke von 0,2 mm aus einer 0,04 % Carbon-Nanotube-Suspension in 1 % Natriumdodecylsulfat mit einem Polycarbonat-Microfilter (0,4 mm) etwa zwei bis drei Stunden. Eine großtechnische Applikation auf der Basis dieser Prozesse ist daher eher unwahrscheinlich, zumal die realisierte Einheit für eine technische Anwendung zu klein beziehungsweise noch nicht in ausreichender Stückzahl reproduzierbar ist.

Der Einsatz von Tensiden erfordert in einem weiteren Arbeitsschritt das Ausspülen des Tensids mit destilliertem Wasser.

Je nach Art und Qualität des Rohmaterials und dem angewandten Filtrationsprozess (Unter- oder Überdruck) lässt sich das Bucky-Paper nur schlecht beschädigungsfrei von dem Filter abtrennen.

Ein kontinuierlicher Herstellungsprozess ist mit diesem Verfahren ebenfalls nicht möglich. Zudem können Parameter wie die Reißfestigkeit des Bucky-Papers kaum beeinflusst werden.

Zur Beschichtung von Oberflächen beziehungsweise zur Ausbildung von flächigen Strukturen können Carbon-Nanotubes auch nach dem CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) durch Abscheidung aus der Gasphase gezielt auf Oberflächen aufgebracht werden. Eine Nutzung dieser Technologie zur gezielten Beschichtung in einem kontinuierlichen Prozess ist zurzeit noch nicht bekannt. Auch die Herstellung einer selbsttragenden flächigen Struktur, beispielsweise durch Abtrennung der Carbon-Nanotubes-Schicht von einer Oberfläche, ist derzeit noch nicht bekannt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Nanotubes umfassendes, insbesondere flächiges System anzugeben, das relativ einfach und auch in größerer Menge herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 und des Anspruchs 8 gelöst.

Das erfindungsgemäße Nanotubes umfassende System ist ein Verbundsystem, das Nanotubes und Fasern umfasst, wobei die Nanotubes an den Fasern im Wesentlichen adsorbiert sind.

Bei diesem Verbundsystem handelt es sich insbesondere um ein flächiges System.

Erstaunlicherweise können aus diesen Fasern mit adsorbierten Nanotubes auf relativ einfache Weise weitaus größere flächige Gebilde hergestellt werden, denn die an den Fasern adsorbierten Nanotubes können mit den bekannten Produktionsverfahren zur Herstellung flächiger Gebilde, beispielsweise auf den aus der Papierindustrie bekannten üblichen Geräten und Prozessen, zu einem flächigen Verbund von makroskopischen Fasern und Nanotubes weiterverarbeitet werden.

Die Herstellung von Kompositen aus Nanotubes und Fremdfasern ermöglicht eine gezielte Beeinflussung und Steuerung der mechanischen Eigenschaften der flächigen Strukturen. Auch konnte bereits gezeigt werden, dass die elektromechanischen Eigenschaften von Carbon-Nanotubes, wie beispielsweise die Aktuation, auch bei mit Cellulosefasern verstärkten Papieren erhalten bleiben.

Die Nanotubes lassen sich an den Fasern dadurch adsorbieren, dass die Nanotubes zusammen mit den Fasern, vorzugsweise mittels Ultraschall, in einem Dispersionsmittel dispergiert werden.

Ein wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass durch den Einsatz von Fremdfasern und unter Ausnutzung des Transferprozesses, bei dem die Nanotubes auf die Fremdfaser aufziehen, ein industriefähiger Prozess zur Massenherstellung von Kompositen von Bucky-Papern mit Fremdfasern möglich ist, der weitgehend klassischen Prozessen der Papierindustrie entspricht.

Die Adsorption der Nanotubes auf den Fasern kann auf verschiedene Weise bestimmt werden, beispielsweise mittels REM-Aufnahmen oder durch Widerstandsmessungen.

Die Voraussetzung der „im Wesentlichen Adsorption“ liegt darüber hinaus auch dann vor, wenn ein Großteil der Fasern auf der REM-Aufnahme die Adsorbate zeigen, auch wenn neben diesen Adsorbaten auch Nanotubes als Agglomerate und/oder Fasern mit wenigen oder keinen adsorbierten Nanotubes vorliegen.

Ein weiteres Indiz für die Adsorption der Nanotubes an den Fasern ist der Umstand, dass ab einer Konzentration – der Grenzkonzentration – an Nanotubes, die etwa zur Ausbildung einer Monolayer auf der Faseroberfläche ausreicht, ein eindeutiger Einfluss auf den elektrischen Widerstand des Verbundes aus Fasern und Nanotubes vorhanden ist. Die Grenzkonzentration hängt von der Geometrie der Nanotubes und der Oberfläche der eingesetzten Fasern ab. Reicht der Massenanteil an Nanotubes aus, um die Faseroberfläche vollständig zu belegen, steigt die Leitfähigkeit sprunghaft an, das heißt, der Widerstand fällt ab.

Der eindeutige Einfluss auf den Widerstand liegt bei einem berechneten Bedeckungsgrad der Nanotubes auf der Oberfläche von 50 %. Die Oberflächen verschiedener Cellulosefasern, an denen der Bedeckungsgrad berechnet wird, sind in der **Tabelle 5** dargestellt.

Ein klares Indiz für die Stabilität der Faserbelegung konnte aus einem ersten Maschinenversuch auf einer Pilot-Papiermaschine gezogen werden. Ein erfindungsgemäßes Material wurde mit einem Grammgewicht von 100 g/m² hergestellt. Der entsprechende Widerstand des Materials war 220 Ohm/cm (entsprechend 1700 Ohm/sq). Der Ausschuss wurde, wie in der Papierindustrie üblich, mit Wasser aufgenommen und zu einem Faserbrei verarbeitet. Beim nachfolgenden Einsatz dieses Materials wurde bei gleichem Flächengewicht der gleiche Ohm'sche Widerstand erreicht.

Grundsätzlich kann die Belegung der Fasern wie folgt erreicht werden: Entweder wird ein Faserbrei mit den Nanotubes, insbesondere der festen Carbon-Nanotubes-Substanz, versetzt und einer Ultraschallbehandlung unterzogen (Variante A) oder der Faserbrei wird auf einen gewünschten Mahlgrad eingestellt und daraufhin eine vordispersierte Mutterlösung von Nanotubes in Wasser zugegeben (Variante B).

Variante A eignet sich insbesondere für relativ hohe Carbon-Nanotubes-Konzentrationen. Vorzugsweise sollte die Minimalkonzentration an Carbon-Nanotubes für diese Verfahrensvariante bei einem Anteil von 10 % bezogen auf den Feststoffanteil im Faserbrei liegen, da unterhalb dieser Konzentration eine gleichmäßige Belegung der Fasern schwieriger zu realisieren ist. Zu beachten ist, dass die Ultraschallbehandlung einen zusätzlichen Mahleffekt bewirkt, so dass die Masse daher genau auf den Mahlgrad zu überprüfen ist.

Die Belegung der Fasern über die Zugabe einer vordispersierten Mutterlösung von Carbon-Nanotubes (Variante B) ist in einem weiten Bereich des

Verhältnisses Carbon-Nanotubes zu Fasern einsetzbar. So lassen sich mit diesem Verfahren auch kontrolliert Konzentrationen von 1 % Carbon-Nanotubes bezogen auf die Faser reproduzierbar realisieren. Des Weiteren ist der Feststoffbereich der Carbon-Nanotubes in Wasser, der mit dieser Mutterlösung erreicht wird, sehr gut für die Faserkonzentration der einzelnen Büten geeignet. Während in einer Mischbütte 2 bis 3 % üblich sind, kann die Konzentration bis zur Maschinenbütte bis auf 0,3 % sinken.

Dies ist der bevorzugte Konzentrationsbereich für die erfindungsgemäße Mutterlösung (beziehungsweise Mutterdispersion) der Carbon-Nanotubes, denn die Mutterlösung kann auf die jeweilige Konzentration der Bütte eingestellt werden, ohne dass nachteilige Konzentrationsänderungen der Pulpe entstehen.

Ein weiterer Vorteil der Variante B ist, dass es in der Papierindustrie zudem üblich ist, Zuschläge von Polymerdispersionen oder Pigment Slurries inline zu dosieren, weshalb das Konzept der Mutterlösung ideal zu den in der Papierindustrie üblichen Vorgehensweisen passt.

Der Konzentrationsbereich von wenigstens 0,3 % Nanotubes, in dem die Mutterlösung vorzugsweise angesetzt werden sollte, ergibt sich auch daraus, dass ein Ansatz unterhalb der Konzentration der Maschinenbütte wegen einer unerwünschten Verdünnung des Faserbreis nicht sinnvoll wäre.

Nachdem Dispersionen von Carbon-Nanotubes in Wasser einen starken Viskositätsanstieg zeigen - über die Viskositätszunahme kann auch das Fortschreiten des Dispergierens überprüft werden - sind Dispersionen mit mehr als 3 % Carbon-Nanotubes in Wasser äußerst viskos und deshalb weniger bevorzugt.

Im Bereich von 1 bis 3 % ergeben sich bezüglich der Zeit und Energieausbeute optimale Ergebnisse, wobei möglicherweise die Stossereignisse der Teilchen die Dispergierwirkung zusätzlich unterstützen.

Für die Anwendung der Variante A (direkter Einsatz von festen Carbon-Nanotubes in den Faserbrei) gilt analoges. Ein Einsatz von festen Komponenten in der Maschinenbütte ist nicht üblich. Zwar kann grundsätzlich ein Faserbrei in der Mischbütte mit 0,3 bis 0,5 % angesetzt werden und nach entsprechender Behandlung in die Papiermaschine gebracht werden. Ein solches Verfahren ist für die Mahlung des Zellstoffs jedoch sehr kostenintensiv und auch technisch schwer zu kontrollieren, weshalb auch für die

Variante A ein Bereich von 1 bis 3 % Feststoff, das heißt Carbon-Nanotubes und Fasern, empfohlen wird.

Im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren wird bei der erfindungsgemäßen Herstellung der flächigen, Nanotubes umfassenden Schichten gemäß Variante B mit einer Mutterlösung in einem für die klassische Papierindustrie üblichen Konzentrationsbereich von 1 bis 3 Gew.% Nanotubes oder gemäß Variante A in einer Dispersion mit vorzugsweise 1 bis 3 Gew.% Feststoff gearbeitet, das heißt, es wird eine konzentriertere Suspension von Nanotubes eingesetzt, aus der die mittels Ultraschall dispergierten Nanotubes dann an der Oberfläche der Fasern adsorbieren. Diese Konzentrationen sind für die Präparierung der Pulpe in der Papierindustrie üblich und erleichtern die wirtschaftliche Herstellung.

Es wird vermutet, dass der Adsorption folgender Transfer-Mechanismus zugrunde liegt: Durch die Anwendung von Ultraschall ist wenigstens ein Teil der Nanotubes dispergiert. Die dispergierten Nanotubes besitzen eine Affinität zu der Oberfläche der Fasern und werden daran adsorbiert, weitere Nanotubes werden dispergiert und anschließend adsorbiert und so fort, bis die Nanotubes im Wesentlichen an der Oberfläche adsorbiert sind.

Erfindungsgemäß sollte der Einsatz von anionischen Tensiden wie beispielsweise von Natriumdodecylsulfat vermieden werden, da diese mit dem negativen Potential der Papierfasern konkurrieren und die Retention auf den Fasern behindern oder wieder rückgängig machen.

Im Gegensatz zu den konventionellen Verfahren, die in Bezug auf die eingesetzte Menge an Nanotubes Mengen an anionischen Tensiden von etwa 1 % benötigen, kommt das hier zitierte Verfahren ohne jegliche oberflächenaktive Substanzen aus.

Insbesondere wurde festgestellt, dass gerade dadurch, dass die üblicherweise als Dispergiermittel zur Herstellung der Nanotube-Dispersion eingesetzten anionischen Tenside wie Natriumdodecylsulfat nicht zur Herstellung der Dispersion eingesetzt werden, die Adsorption der Nanotubes an der Faseroberfläche begünstigt wird. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Nanotubes ohne anionische Tenside nicht in der Dispersion als negativ geladene Partikel stabilisiert werden, die von der gleichfalls partiell negativ geladenen Faseroberfläche abgestoßen werden.

Vorzugsweise sollte das Oberflächenpotential der Cellulose, gemessen mit einem PCD 03 der Firma Müttek, zwischen - 500 mV und - 1.400 mV liegen.

Durch die bevorzugte Freiheit von anionischen Tensiden wie Natriumdodecylsulfat wird nicht nur eine effektive Adsorption der Nanotubes an den Fasern erreicht, sondern es entfällt auch das vielfache Nachspülen, das bei der bekannten Herstellung von Bucky-Paper erforderlich ist, um die als Dispergiermittel zugesetzten Tenside zu entfernen.

Falls gewünscht, kann eine Umladung der Papierfasern oder der Nanotube-Suspension in den positiven Bereich mittels kationischer Tenside erzielt werden. Hierdurch kann die Adsorption erleichtert und eine Zeitersparnis bei der Herstellung der Dispersion mittels Ultraschall erreicht werden. Erforderlich für das Verfahren ist das Umladen jedoch letztendlich nicht.

Grundsätzlich lassen sich bei der Herstellung der Mutterlösung oder der Direktadsorption Hilfsstoffe einsetzen, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Dispersionen verwendet werden. Stoffe, die das negative Oberflächenpotential der Carbon-Nanotubes erhöhen, sind naturgemäß nicht vorteilhaft, da die Cellulose von Natur aus ein negatives Oberflächenpotential besitzt. Hat man jedoch durch Vorbehandlung der Cellulose ein positives Potential erzeugt, kann dies von Vorteil sein.

Belässt man hingegen das negative Oberflächenpotential der Cellulose, ist eine positive Vorladung der Carbon-Nanotubes hilfreich. Hierfür können in der Papierindustrie hinlänglich bekannte Substanzen, wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumverbindungen mit einem Acrylatgerüst, eingesetzt werden.

Ein neutrales Polymer wie Polyvinylalkohol kann ebenfalls Einsatz finden.

Die Neutralisierung von vorhandenen Ladungen oder Umladungen können, wie zuvor beschrieben, fallweise eingesetzt werden.

Darüber hinaus ist die gesamte Palette der in der Papierindustrie üblichen Maßnahmen möglich:

1. Neutrale oder saure Leimung.
2. Einsatz von Nassfestmitteln.
3. Einsatz von Füllstoffen oder Pigmenten in der Mischbütte oder online in Form von Slurries.

Die Feststoffkonzentration in der Pulpe für den Prozess zur Herstellung der Pulpe sollte etwa zwischen 0,01 % bis 10 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 0,2 bis 2 Gew.%, liegen.

Die Feststoffkonzentration in der Pulp e für den Prozess der Produktion innerhalb der Papiermaschine sollte etwa zwischen 0,1 bis 1 Gew.% liegen.

Das Verhältnis Faser zu Nanotubes kann in weiten Grenzen variiert werden, je nachdem, welche Eigenschaften das flächige Verbundmaterial aufweisen soll.

Zwar lässt sich ein Material mit einem Anteil von 10 % Fasern realisieren, die angenehmen Festigkeitseigenschaften von Papierfaserverbunden sind hier jedoch wenig ausgeprägt. Zudem bewirken diese hohen Konzentrationen keine spürbaren Verbesserungen der Eigenschaften, für die die Carbon-Nanotubes verantwortlich sind.

Wenn Leitfähigkeit und Festigkeit gleichzeitig gewünscht werden, ist der Bereich von 10 bis 20 % Carbon-Nanotube sehr empfehlenswert. Gleichzeitig ist dieser Bereich auch unter Kostengesichtspunkten optimal.

Im unteren Bereich ist die Belegung der Fasern mit Carbon-Nanotube der begrenzende Faktor. Es darf angenommen werden, dass minimal eine monomolekulare Schicht auf den Fasern vorhanden sein sollte, um eine signifikante Leitfähigkeit zu erreichen.

Es wurde festgestellt, dass der berechnete Bedeckungsgrad der Fasern eindeutig mit dem erzielten Leitfähigkeitsgrad oder elektrischem Widerstandsbereich korreliert. Hierbei gilt folgende Regel:

$$a) \quad A_{\text{Faser}} \times d_{\text{CNT}} = V_{\text{CNT,mono}}$$

A_{Faser} = Oberfläche Faser

d_{CNT} = Durchmesser Carbon-Nanotubes

$V_{\text{CNT,mono}}$ = Volumen einer einlagigen Schicht CNT auf der Faser

$$b) \quad V_{\text{CNT,mono}} \times \rho_{\text{CNT}} = m_{\text{CNT,mono}}$$

ρ_{CNT} = spezifische Dichte CNT

$m_{\text{CNT,mono}}$ = Masse der CNT, adsorbiert auf der Faser für eine einlagige Schicht

$$c) \quad a = m_{\text{CNTmono}} / m_{\text{CNTmono}}$$

a = Bedeckungsgrad

m_{CNTmono} = Masse der CNT, adsorbiert auf der Faser für eine einlagige Schicht

Die Oberfläche der Fasern wurde gemäß **Tabelle 5** berechnet unter der Annahme, dass die Faser einen nahezu zylindrischen Körper bildet.

Unterschreitet man einen Bedeckungsgrad von 0,4, so wurde in allen Fällen ein sprunghafter Anstieg des elektrischen Widerstands festgestellt. Ein sprunghafter Anstieg bedeutet einen Anstieg um mindestens zwei Zehnerpotenzen. So bewegen sich die Widerstände für ein 120 g starkes Material im Bereich von 1 bis 5 kOhm/cm (entsprechend 7,7 bis 38,5 kOhm/sq), während es bei Unterschreitung des Bedeckungsgrades von 0,4 zu einem für Papier üblichen Widerstandsbereich von 10^6 bis 10^9 Ohm/cm (entsprechend $7,7 \times 10^6$ bis $7,7 \times 10^9$ Ohm/sq) kommt.

Der Bedeckungsgrad wurde in der Praxis zwischen 0,4 und 1,2 berechnet und bewegt sich in der Mehrzahl der Fälle zwischen 0,5 und 0,9.

Die **Tabelle 6** zeigt die experimentellen Ergebnisse an drei verschiedenen CNT-Typen, die allesamt einen anderen mittleren Durchmesser besitzen.

In der Tat wurde beim Einsatz von 1 % multi-walled Carbon-Nanotubes mit einem mittleren Durchmesser von 15 nm auf einem Langfaserzellstoff ein Grenzwert für den Widerstand von 2,7 kOhm/cm (entsprechend 20,8 kOhm/sq) erreicht. Für 0,8 %, das heißt einen Bedeckungsgrad von 51 %, steigt der Wert sprunghaft in den Mega-Ohm-Bereich.

Bei einer Konzentration von 1 Gew.% multi-walled Carbon-Nanotubes mit einem mittleren Durchmesser von 15 nm wird bereits ein Widerstand von einem bis wenigen Kilo-Ohm erreicht. Mit 10 Gew.% unterschreitet das Material bereits die 10 Ohm Grenze. Ein wirtschaftlicher Bereich liegt im Bereich von 10 bis 25 Gew.%. Zwar ist prinzipiell eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit möglich, die jedoch nur mit einem hohen Materialaufwand erreicht werden kann und Einbußen an Festigkeit nach sich zieht.

Grundsätzlich lässt sich ein Bereich von 0,8 bis 95 % Gewichtsanteil an Nanotubes realisieren. Besonders vorteilhaft im Sinne von Materialkosten und erzieltm Effekt sind 2 bis 30 %, und ein Optimum ist im Bereich von 10 bis 20 % zu sehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können prinzipiell sämtliche bekannte Fasern, das heißt langgestreckte Aggregate, deren Moleküle oder Kristallite in Moleküllängsrichtung oder einer Gittergeraden gleichgerichtet sind, eingesetzt werden, seien es faserförmige Gebilde endlicher Länge oder auch praktisch endlose Fasern (Filamente), entweder in Einzel- oder in gebündelter Form.

Als Fasern können Cellulose, modifizierte Cellulose, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyolefin-, Teflon-, Silikatfasern, oder andere natürliche oder künst-

liche Fasern eingesetzt werden, je nachdem, welche mechanischen oder elektrischen Eigenschaften das Verbundmaterial aufweisen soll.

Bevorzugt ist, Cellulose, Cellulosederivate, Wolle, Chitin oder Polyamid als Fasern einzusetzen, unter anderem, da auf diesen Fasern besonders stabile Adsorbate von Nanotubes, insbesondere Carbon-Nanotubes, erhalten wurden.

Besonders bevorzugt ist, als Fasern Cellulosefasern einzusetzen. Neben den langkettigen Cellulosefasern, beispielsweise aus Nadelhölzern, die sich durch größere mechanische Stabilität und Festigkeit auszeichnen, können selbstverständlich auch kurzkettige Fasern wie zum Beispiel Pappelfasern eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die zu verwendenden Cellulosefasern vorbehandelt, insbesondere gemahlen und gespleißt, wie es bei der Papierherstellung üblich ist.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundes können prinzipiell alle möglichen Nanotubes eingesetzt werden, seien es Single-, Double- oder Multi-walled Nanotubes, seien es Carbon-, Gold- oder Bornitrid-, Silicium-Nanotubes, substituierte Carbon-Nanotubes (zum Beispiel mit BN), Nanotubes aus Metaldichalkogeniden MX_2 mit $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, der Metallchloride MCl_2 und Metallsulfide MS_2 wie der Nanotubes aus WS_2 , MoS_2 und NiCl_2 .

Um die Fasern und die Nanotubes aufzuschlämmen, können eine Vielzahl von Dispersionsmitteln eingesetzt werden, beispielsweise Wasser, vorzugsweise deionisiert, aber auch wässrige kationische Tensidlösungen oder Polyvinylalkohol-Lösung. Darüber hinaus können auch aprotische, polare oder unpolare Lösemittel eingesetzt werden, beispielsweise Dimethylsulfoxid, Vinylpyrrolidon oder Kerosin.

Wasser ist bevorzugtes Lösemittel für den erfindungsgemäßen Prozess. Tenside sind nicht notwendig und sind im Falle von anionischen Tensiden – wie bereits erläutert – sogar mit negativer Wirkung für den Prozess.

Versuche zeigen, dass die Nanotubes aus der Suspension nicht nur an den herkömmlichen Cellulosefasern mit leicht negativer Oberflächenladung adsorbieren, sondern auch an Fasern mit leicht positiver Oberflächenladung. Ein positives Potential der Fasern oder ein positives Potential der Nanotubes ist vorteilhaft und reduziert die Prozesszeiten.

Eine weitere Ausführungsform sieht vor, die Nanotubes in dem Verbund zu orientieren. Dies kann erfindungsgemäß dadurch erreicht werden, dass die Fasern, an denen die Nanotubes adsorbiert sind, orientiert werden.

Die tendenziell eher parallele Orientierung der Fasern zueinander, insbesondere der Cellulosefasern, ist gut untersucht, da dieser der gewünschten statistischen Anordnung gerade entgegenwirkende Effekt bei der Papierherstellung gerade vermieden werden soll.

Grundsätzlich wünscht die Papierindustrie turbulente Strömungsverhältnisse beim Auflauf des Stoffes auf das Sieb. Dies vermeidet einerseits Flockenbildung und unterstützt eine Desorientierung der Fasern, die sich normalerweise in Flussrichtung des Stoffes orientieren (Längs-/Querverhältnis).

Die folgenden Parameter werden normalerweise für diese Zwecke genutzt und sind somit im Umkehrschluss auch geeignet, eine Orientierung der Fasern zueinander zu verstärken.

1. Austrittsgeschwindigkeit. Geringe Strömungsgeschwindigkeiten und laminare Strömungsverhältnisse führen zu einer starken Längsorientierung.
2. Einsatz von Lochwalzen im Stoffauflauf. Diese rotierenden Lochwalzen befinden sich vor dem Austritt des Stoffes und können durch reduzierte Drehzahl oder Stillstand eine laminare Strömung unterstützen.
3. Stufendiffusorblock. Parallel angeordnete Diffusoren führen zu Mikroturbulenzen im Bereich der Übergangszonen. Ein Verzicht auf dieses konstruktive Element hilft ebenfalls die Strömung laminar zu halten.
4. Schüttelbock. Eine der wichtigsten Elemente für die Einstellung der Längs-/Querverhältnisse. Das Element ist der erste Teil der Siebpartie und versetzt das Sieb in Vibrationen von einstellbarer Frequenz und Amplitude.
5. Dreischicht-Stoffauflauf. Dieses Element wird gerne bei Hochgeschwindigkeitspapiermaschinen eingesetzt. Das Prinzip beruht darauf, dass der Stoff aus drei Schlitzdüsen anstatt aus einer austritt. Zur Erzeugung von Turbulenzen haben alle drei Stoffströme unterschiedliche Konzentrationen. Setzt man die Konzentration auf den gleichen Wert, dann lässt sich auch mit einer solchen Maschine eine starke Längsorientierung erreichen.

Ebenfalls ist es möglich, die Nanotubes umfassenden Fasern mittels Hochspannungsfeldern oder durch Bewegung der flüssigen Phase durch elektro-

magnetische oder magnetische Felder oder durch Kalandrierung unter Einfluss von starken magnetischen oder elektromagnetischen Feldern auszurichten.

Bei dieser Ausführungsform, die die Orientierung der Nanotubes in dem Verbund beibehält, wird eine nichtstatistische Ausrichtung der Nanotubes zueinander letztendlich dadurch erreicht, dass die Fasern zueinander ausgerichtet werden, auf deren Oberfläche die Nanotubes ebenfalls mit einer Vorzugsrichtung orientiert sind.

Bei Verwendung von Cellulosefasern ist eine anschließende Entfernung der Cellulosebestandteile durch thermische oder chemische Zersetzung möglich, so dass in einem weiteren Verfahrensschritt ein Bucky-Paper erhältlich ist, das ausschließlich aus Carbon-Nanotubes besteht. Aufgrund der Biokompatibilität reiner Carbon-Nanotube-Strukturen sind somit auch Anwendungen im Bereich Tissue Engineering möglich.

Falls gewünscht, kann der erfindungsgemäße Verbund anschließend einer Folgeveredelung unterzogen werden. Möglich ist beispielsweise eine Polymerbeschichtung aus wässriger Phase, wobei die Abscheidung bevorzugt an der Oberfläche der Adsorbate, das heißt an den Nanotubes, aufgrund deren hydrophober Natur erfolgt, so dass sich ein System aus einer leitenden und zweier dielektrischer Schichten (Kondensator) aufbauen lässt.

Ebenfalls ist möglich, durch eine Polymerbeschichtung aus einem geeigneten Lösemittel eine starke Penetration in das Gefüge zu erreichen, so dass sich ein dreiphasiges Verbundmaterial Zellulose, Nanotubes, insbesondere Carbon-Nanotubes, Polymer herstellen lässt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verbundes lassen sich mechanische und elektrische Eigenschaften in weiten Grenzen einstellen und in engen Fertigungstoleranzen herstellen. Reduzierte Herstellungskosten lassen eine weite Verbreitung der vorteilhaften Eigenschaften von Nanotube-Systemen, insbesondere Carbon-Nanotubes-Systemen, zu.

Der erfindungsgemäße Verbund kann auf vielfältige Weise eingesetzt werden, beispielsweise als Aktor, Sensor, Substrat (Medizin), Tissue-Engineering, elektrischer Leiter, als Wärmeleiter (Kühlelemente), als Widerstandsheizung, als Filter, als Zellsubstrat, als Verstärkungsmaterial, als Flammenschutz etc.

Eine besonders bevorzugte Variante der Erfindung besteht in der Verwendung des erfindungsgemäßen Verbundsystems in Heizsystemen, die nach-

folgend näher beschrieben werden:

Heizelement, insbesondere als Spiegelheizung

Das Heizelement umfasst ein flächiges, Nanotubes umfassendes Verbundsystem, das elektrisch leitfähig ist und bei Stromfluss Wärme erzeugt sowie die für den Stromfluss erforderliche elektrische Kontakte. Besonders bevorzugt ist als Nanotubes umfassende Verbundsystems ein flächiges, insbesondere papierdünnes, Verbundsystem mit einer Dicke zwischen 20 μm und 10 mm und insbesondere einer Dicke zwischen 100 μm und 500 μm .

Nachdem bei Stromfluss die Wärme in dem gesamten flächigen Verbundsystem erzeugt wird, ist das Heizelement ein Flächenheizelement, das über seine gesamte stromdurchflossene Fläche eine Erwärmung bewirkt. Stromdurchflossen ist bei geeigneter Anordnung der Elektroden das gesamte Verbundsystem.

Nachdem die Wärmeerzeugung in dem Verbundsystem als solchem erfolgt und das Verbundsystem als solches erhältlich ist, ist das Heizelement auch einfach herzustellen, da nur eine Anpassung an die erforderliche Größe und Kontaktierung erforderlich sind. Die aufwändigen, das Aufbringen der elektrischen Leitungen auf dem Heizelement betreffenden Herstellungsschritte der herkömmliche Heizelemente (Ätzverfahren) entfallen somit.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, dass das Heizelement weit- aus weniger störanfällig als die bislang bekannten Heizelemente ist, da eine Stromleitung in dem gesamten Verbundmaterial und damit eine Erwärmung auch dann erfolgt, wenn das Material an der einen oder andere Stelle beschädigt ist.

In Abhängigkeit von der Art der Kontaktierung, der Art und Zusammensetzung des Nanotubes umfassenden Verbundsystems sowie dessen Dicke hat das Material einen unterschiedlichen Widerstand bei Stromdurchfluss. Über diese Parameter kann somit der Widerstand und damit die bei Stromdurchfluss erzeugte Wärme eingestellt werden.

In der Anwendung als Spiegelheizung wird das Nanotubes umfassende Verbundsystem, das häufig papierähnlich ist, mit der einen Seite an der Rückseite des Spiegels aufgeklebt, wobei vorzugsweise an der anderen Seite des Verbundsystems Anschlüsse für die Stromzufuhr angebracht sind. Bei Stromdurchfluss wird infolge des elektrischen Widerstands des Verbundsystems Wärme in dem Verbundmaterial erzeugt, die dann beispielsweise an

einen an das Heizelement angrenzenden Spiegel weitergeleitet wird, um diesen zu enteisen.

Prinzipiell kann das erfindungsgemäßen Heizelement mit Gleich- und Wechselspannung betrieben werden, insbesondere mit der in Automobilen vorgesehenen 12V-Gleichspannung, so dass es für den Einsatzbereich in Automobilen als Außenspiegelheizung und Sitzheizung eingesetzt werden kann. Auch ein Betrieb mit Wechselspannung, insbesondere 220 V, ist möglich, beispielsweise für den Einsatz als Spiegelheizung im Badezimmer.

Vorzugsweise sind die elektrischen Kontakte alle auf einer Seite des Verbundmaterials angebracht, da der elektrische Widerstand und damit die erzeugte Wärme bei der einseitige Kontaktierung am größten ist.

Im Allgemeinen sollte der spezifische Widerstand des Nanotubes umfassenden Verbundmaterials bei Raumtemperatur etwa zwischen 600 und 7.500 $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ und insbesondere zwischen 75 $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ und 3.750 $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ liegen.

Soweit im Rahmen dieser Ausführungsform der spezifische Widerstand des Verbundsystems angegeben ist, geht in diesen die Fläche A in YZ-Richtung in **Figur 5** [mm^2] und die Länge L [mm] in X-Richtung entsprechend dem Abstand zwischen den Elektroden ein.

Im Rahmen der Verwendung in Heizelementen wurden als Verbundmaterial meist an Cellulosefasern adsorbierte Carbon-Nanotubes mit einer Schichtdicke von ca. 200 μm eingesetzt, welche sich durch die erforderliche Stabilität, leichte Verarbeitbarkeit und eine gute Wärmeleistung ausgezeichnet haben.

Eine Veränderung der gewünschten Wärmeerzeugung des Heizelements lässt sich zudem einfach dadurch bewirken, dass ein dickeres oder dünneres flächiges Verbundmaterial ausgewählt wird, da die erzielte Heizleistung auch von der Schichtdicke des flächigen Verbundmaterials abhängig ist. Der Widerstand und damit die erzielbare Wärme kann zudem über die Zusammensetzung des Verbundmaterials oder bei vorgegebenem Verbundmaterial über die Anordnung der Elektroden und deren Form eingestellt werden. Je mehr Kontakte auf dem Verbundmaterial vorgesehen sind und je kürzer deren Abstand zueinander ist, desto geringer ist der Widerstand.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Heizelements gegenüber den herkömmlichen ist dessen geringere Korrosionsanfälligkeit.

Auch lässt sich das die Wärme erzeugende Verbundmaterial gut anbringen, und es kann auf einfache Weise auf die verschiedensten Formen angepasst werden, beispielsweise durch einfaches Zerschneiden mit einer Schere. Falls gewünscht kann es auch gewellt oder gefaltet werden.

Im Falle der Anwendung als Kfz-Außenspiegelheizung (12 V Spannung) sollte der spezifische Widerstand des einlaminieren Verbundmaterials zwischen 600 und 7.500 $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$, vorzugsweise zwischen 75 und 3.750 $\Omega\text{mm}^2/\text{mm}$, liegen.

Der Widerstand des erfindungsgemäßen Heizelementes ist im Temperaturbereich zwischen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Wesentlichen konstant und etwas höher als bei der herkömmlichen Spiegelheizung.

Heizelement, beispielsweise zur Anwendung als Wärmetauscher

Eine weitere Variante der vorliegenden Erfindung sieht die Verwendung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials in einem Heizelement vor, wobei das Verbundmaterial als flächenhafte Schicht ausgebildet ist und auf jeder Seite der flächenförmigen Schicht elektrisch leitfähige Elemente vorgesehen sind, die eine Kontaktfläche aufweisen und an der flächenförmigen Schicht anliegen, wobei das zumindest eine Verbundsystem unter zumindest leichtem Druck zwischen den Elementen aufgenommen ist.

Dadurch wird ein Heizelement ausgebildet, das in seiner Bauweise kompakt ist und über die elektrisch leitenden Elemente die im Verbundsystem erzeugte Wärme an ein festes, flüssiges oder gasförmiges Medium abgeben kann. Durch Anlegen einer Spannung wird in dem Verbundsystem Wärme erzeugt, wobei mit zunehmender Wärme der Widerstand im Verbundsystem erhöht wird, wodurch wiederum eine höhere Wärmeleistung erzielbar ist. Dadurch kann in sehr kurzer Zeit eine relativ hohe Temperatur erzielt werden.

Wie bei den zuvor beschriebenen Heizelementen weist auch diese Ausgestaltung den Vorteil auf, dass die Wärme nicht punktuell, sondern über die gesamte Fläche des Verbundsystems gleichmäßig verteilt an die Kontaktflächen abgegeben wird. Darüber hinaus erzeugt das Verbundsystem auch dann Wärme, wenn einzelne Stellen oder Bereiche beschädigt sein sollten. Dieses Heizelement ist darüber hinaus an verschiedene Formen und Geometrien anpassbar, so dass neben einer kompakten Bauweise der Einsatz in verschiedenen Anwendungsbereichen ermöglicht ist.

Vorteilhafterweise können eine oder beide Kontaktflächen mit Druck beaufschlagt werden. Dies reduziert den Übergangswiderstand und erhöht die Wärmeausbeute.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Kontaktflächen der elektrisch leitfähigen Elemente eben und plan parallel ausgebildet sind. Dies wird bevorzugt bei plattenförmigen Elementen eingesetzt. Dadurch werden eine einfache Herstellung und Zusammenbau mit dem Verbundsystem ermöglicht. Alternativ kann vorgesehen sein, dass zur Vergrößerung der Kontaktflächen eine gewellte oder flach V-förmige Form der Oberfläche vorgesehen ist. Die einander gegenüberliegenden Kontaktflächen sind kongruent zueinander ausgebildet, so dass eine gleichmäßige Flächenpressung des flächenförmigen Verbundsystems zwischen den beiden elektrisch leitfähigen Elementen gegeben ist.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung ist vorgesehen, dass die elektrischen Elemente aus wärmeleitfähigem Material ausgebildet sind. Dadurch kann ein schneller Abtransport der Wärme nach außen, also entfernt von den Kontaktflächen, erfolgen, wodurch ein Übergang der Wärmeenergie in ein festes, flüssiges oder gasförmiges Medium ermöglicht ist. Beispielsweise kann Kupfer, Silber, Aluminium oder dergleichen verwendet werden.

Die elektrisch leitfähigen Elemente sind gemäß einer Ausführungsform plattenförmig, halbschalenförmig, wellenförmig oder durch beliebige Freiformen ausgebildet und weisen der Kontaktfläche gegenüberliegend Anschlussabschnitte oder Wärmeleitelemente auf. Beispielsweise können als Wärmeleitelemente Lamellen vorgesehen sein, die in einen Strömungskanal ragen, so dass die Strömung aus flüssigem und gasförmigem Medium aufgeheizt wird. Ebenso können die Anschlussabschnitte als feste Körperabschnitte ausgebildet sein, die aufzuheizen sind oder feste Medien zum Aufheizen aufnehmen oder Anlageflächen zum Aufheizen von festen Medien, flüssigkeits- oder gasgefüllten Einheiten aufweisen.

Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung nehmen die elektrisch leitfähigen Elemente über die Anschlussabschnitte Kammern auf, die von einer Flüssigkeit oder Gas durchströmt werden. Dadurch kann eine Aufheizung der Flüssigkeit oder des Gases erzielt werden, deren Verwendung vielfältig ist. Beispielsweise kann eine solche Anordnung in einem Boiler oder Warmwasserbehälter vorgesehen sein, um das Wasser oder eine sonstige Flüssigkeit aufzuheizen. Ebenso können Flächenabschnitte oder Raumvolumen aufgeheizt werden.

Das Heizelement ist bezüglich seiner maximalen Aufheiztemperatur bevorzugt durch die vorgewählte Spannung einstellbar. Das Verbundsystem kann in Abhängigkeit seiner Dicke, seiner Ausgestaltung und seiner darauf wirkenden Flächenpressung auf eine maximale Temperatur erwärmt werden. Durch Anlegen einer spezifischen Spannung ist die maximale Aufheiztemperatur bestimmbar und begrenzt.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass auf den Kontaktflächen der elektrisch leitenden Elemente ein Verbundsystem in Form einer Flüssigkeit oder eines Gels aufgesprüht oder aufgetragen wird. Mit der Aufsprühung oder Anbringung des Verbundsystems werden die Kontaktflächen und die elektrisch leitenden Elemente optimal vorbereitet und danach zueinander positioniert und fixiert.

Vorteilhafterweise ist vorgesehen, dass das zumindest eine Verbundsystem eine Schichtdicke in einem Bereich von 50 bis 1.000 µm aufweist. Mit einer solchen Schichtdicke, insbesondere in einem Bereich zwischen 150 und 200 µm, wurde eine besonders schnelle Aufheizung ermöglicht. Beispielsweise wurde beginnend mit einer Starttemperatur von circa 28 °C innerhalb von circa 170 sec. eine Temperatur von circa 110 °C erzielt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

I. Ausführungsbeispiele und experimentelle Ergebnisse zu Carbon-Nanotube Cellulose-Adsorbaten

1. Beispiele zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundes von adsorbierten Carbon-Nanotubes:

Die erfindungsgemäßen Nanotubes/Faser-Verbundsysteme können auf verschiedene Arten hergestellt werden.

Einerseits ist es möglich, dass die Nanotubes gemäß Variante A direkt mit trockenen Fasern in Wasser dispergiert werden (vgl. nachfolgender Versuch 1).

Ferner können die Nanotubes gemäß Variante B als Stammlösung dispergiert (vgl. nachfolgende Versuche 2 und 6) und einer vorbereiteten Pulpe zugegeben werden (vgl. nachfolgende Versuche 3, 4, 5 und 7).

Zur Blattbildung können die Suspensionen sowohl auf einem professionellen Blattbildner, beispielsweise der Firma Haage, als auch über eine laborübliche Filternutsche eingesetzt werden.

Die in Ohm/cm angegebenen zitierten Widerstände wurden mit der Messzelle eines LCR-Messgerätes der Firma Hewlett Packard gemessen. Die Messzelle besteht aus einem kreisförmigen Kontakt im Zentrum und einem ringförmigen zweiten Kontakt, der zum Zentrum in einem exakt gleichen Abstand von 1 cm liegt. Das benutzte Digital LCR-Meter verwendet eine Messspannung von 3 V zur Widerstandsbestimmung.

Die Oberflächenladungen der Dispersionen wurden mit einem PCD 03 der Firma Mira Müttek gemessen.

1. Folgendes Beispiel illustriert den Direkteinsatz von Carbon-Nanotubes und Dispergierung gemeinsam mit dem Faserstoff:

1 g multi-walled Carbon-Nanotubes (MWCNT) der Firma Nanocyl Thin Multi Wall CNT und 4,0 g Eukalyptus Zellstoff der Firma Ceasa werden in 250 g Wasser für 15 Minuten mit einem Ultraschallgerät der Firma Bandelin mit 100 % Leistung entsprechend 200 W dispergiert. 100 g werden auf einen Feststoffgehalt von 0,5 % verdünnt und in einem Blattbildner der Firma Haage mit einem Flächengewicht von 120 g/m² erzeugt. Das resultierende Material weist einen Widerstand von 3,5 Ohm/cm (entsprechend 27 Ohm/sq) auf. Die Bedeckung ist vollständig.

Das Material wurde zusätzlich auf Aktuaton getestet:

Volt	Aktuation	Widerstand
0,4	0,1 µm	3,5 Ohm
0,8	0,2 µm	3,5 Ohm

2. Beispiel 2 demonstriert die Herstellung einer Muttersuspension ohne Einsatz von Dispergierhilfsmittel.

Herstellung einer Muttersuspension von Ahwahnee Multi Wall CNT bundled (M1): 2,5 g Nanotubes werden mit 247,5 g Wasser aufgeschlämmt. Das Material wird mit einem Ultraschallgerät der Firma Bandelin mit 10 % Leistung entsprechend 20 W dispergiert, Dauer: 1 Stunde. Die re-

sultierende Stammlösung enthält Nanotubes mit einer Konzentration von 1 %.

3. In dem folgenden Beispiel wird aus einer Mutterlösung ein Material mit einem Gesamtgehalt von 10 % CNT hergestellt: 15 g Suspension aus Beispiel 2 (M1) werden unter Rühren mit 85 g deionisiertem Wasser verdünnt. Diese Suspension wird unter Rühren langsam in 135 g Suspension einer 1 %-igen Suspension von Norland Zellstoff gegeben. Die resultierende Mischung wird auf einem Metallsieb mit 50 Mikrometer Maschenweite abgesaugt. Das Material weist einen Ohm'schen Widerstand von 8,5 Ohm/cm (entsprechend 65,5 Ohm/sq) auf. Das Verbundmaterial enthält Nanotubes in einer Konzentration von 10 %, die Bedeckung ist vollständig.
4. Dieses Beispiel zeigt den Einsatz von Wolle als Faserstoff: 0,3 g einer 19 Mikrometer Kammzug-Wolle werden mit 50 ml deionisiertem Wasser vermischt. 1 g der Mutterlösung gemäß Beispiel 2 werden hinzugefügt. Die Wollfäden werden nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten aus der Lösung entfernt und durch Erwärmen in siedendem Wasser verfilzt. Das Wollverbundmaterial weist einen Widerstand von 8 kOhm/cm (entsprechend 61,6 kOhm/sq) auf.
5. In diesem Beispiel wird ein Material hergestellt, das den Grenzbereich für die Leitfähigkeit demonstriert: 1,5 g Suspension aus Beispiel 2 (M1) werden unter Rühren mit 80 g deionisiertem Wasser verdünnt. Diese Suspension wird unter Rühren langsam in 148,5 g Suspension einer 1 %-igen Suspension von Norland Zellstoff gegeben. Die resultierende Mischung wird auf einem Metallsieb mit 50 Mikrometer Maschenweite abgesaugt. Das Material weist einen Ohm'schen Widerstand von 2,7 kOhm/cm (entsprechend 20,8 kOhm/sq) auf. Das Verbundmaterial enthält Nanotubes in einer Konzentration von 1 %. Der berechnete Bedeckungsgrad beträgt 0,83.
6. In diesem Beispiel wird ein stark kationisches leitfähiges Harz eingesetzt, um die Abscheidung der CNTs auf den Fasern zu erleichtern. Herstellen einer Muttersuspension von Nanotubes (M2): 1,5 g Nanotubes werden mit 148,1 g Wasser aufgeschlämmt. Danach wird 1 g Induquat 69L (Indulor Chemie) zugefügt. Das Material wird mit einem Ultraschallgerät der Firma Bandelin mit 10 % Leistung entsprechend 20 W dispergiert, Dauer: 1 Stunde. Die resultierende Stammlösung enthält Nanotubes mit einer Konzentration von 1 %.

7. Dieses Beispiel demonstriert, dass durch den Einsatz der kationischen Hilfsstoffe die erreichte Leitfähigkeit höher ist, als im Referenzbeispiel 3: 15 g Suspension aus Beispiel 6 (M2) werden unter Rühren mit 85 g deionisiertem Wasser verdünnt. Diese Suspension wird unter Rühren langsam in 135 g Suspension einer 1 %-igen Suspension von Norland Zellstoff gegeben. Die resultierende Mischung wird auf einem Metallsieb mit 50 Mikrometer Maschenweite abgesaugt. Das Material weist einen Ohm'schen Widerstand von 3,4 Ohm/cm auf (entsprechend 26,2 Ohm/sq). Das Verbundmaterial enthält Nanotubes in einer Konzentration von 10 %, die Bedeckung ist vollständig.
8. Das folgende Beispiel zeigt den Einsatz von Polyvinylalkohol (PVA) als Hilfsmittel. Zwar ist PVA ein sehr gutes Dispergierhilfsmittel für CNTs und es wird auch für CNT Compound Materialien eingesetzt. Für die Erfindung zeigen sich jedoch durch den Zusatz von PVA keine Vorteile, zumal die Ergebnisse ohne Dispergierhilfsmittel gemäß Versuch 3 sogar besser sind:

Herstellen einer Muttersuspension (M3): 2 g multi-walled Carbon-Nanotubes (MWCNT) der Firma Ahwahnee werden mit 196,5 g Wasser aufgeschlämmt. Danach werden 1,5 g Mowiol 24/88 Lösung (10 % in Wasser, Hersteller Firma Clariant) zugefügt. Das Material wird mit einem Ultraschallgerät der Firma Bandelin mit 10 % Leistung entsprechend zugefügt. Das Material wird mit einem Ultraschallgerät der Firma Bandelin mit 10 % Leistung entsprechend 20 W dispergiert. Dauer: 1 Stunde. Die resultierende Stammlösung enthält Nanotubes mit einer Konzentration von 1 %.
9. 15 g Suspension aus Beispiel 8 (M3) werden unter Rühren mit 85 g deionisiertem Wasser verdünnt. Diese Suspension wird unter Rühren langsam in 135 g Suspension mit 1 %-iger Suspension von Norland Zellstoff gegeben. Die resultierende Mischung wird auf einem Metallsieb mit 50 Mikrometer Maschenweite abgesaugt. Das Material weist einen Ohm'schen Widerstand von 8,9 cm (entsprechend 68,5 Ohm/sq) auf. Das Verbundmaterial enthält Nanotubes in einer Konzentration von 10 %.

2. Widerstände der Nanotube-Adsorbate gemäß den obigen Ausführungsbeispielen (mit Normzelle (HP) gemessen)

Beispiel	CNT Gehalt (%)	Oberflächenladung (mV)	Widerstand Ohm/cm (Ohm/sq) (Mittelwert)	Vorbehandlung CNT	Flächengewicht g/m²
1	20 %	- 230	3,5 Ohm/cm (27 Ohm/sq)	Keine	120
3	10 %	- 150	8,35 Ohm/cm (64,3 Ohm/sq)	Keine	120
4	3,3 %	50	8.000 Ohm/cm (61600 Ohm/sq)	Keine	na
5	1 %	- 280	2675 Ohm/cm (20598 Ohm/sq)	Keine	120
7	10 %	360	3,4 Ohm/cm (26,2 Ohm/sq)	ECR	120
9	10 %	- 110	8,9 Ohm/cm (68,5 Ohm/sq)	PVA	120

3. Experimentelle Ergebnisse zum Verhältnis von Carbon-Nanotube-Molekülen: Fasern

In einer erfindungsgemäßen Versuchsserie wurden Widerstände von verschiedenen 150 g schweren Probekörpern gemessen, die sich im Verhältnis Carbon-Nanotubes : Fasern unterscheiden. 10 % Carbon-Nanotubes 8,4 Ohm/cm (entsprechend 64,7 Ohm/sq), 15 % Carbon-Nanotubes 2,9 Ohm/cm (entsprechend 22,3 Ohm/sq), 20 % Carbon-Nanotubes 2,4 Ohm/cm (entsprechend 18,5 Ohm/sq), 30 % 2,2 Ohm/cm (entsprechend 16,9 Ohm/sq). Es ist unschwer zu erkennen, dass nur noch geringe Leitfähigkeitserhöhungen mit weiterer Konzentrationserhöhung erreicht werden. Zudem treten ab 30 % Carbon-Nanotube-Anteil zunehmend Festigkeitsverluste auf. Dieser Verlust wurde mit Nanocyl-multi-walled Carbon-Nanotubes durchgeführt.

4. Berechnung des Bedeckungsgrades der Fasern mit Carbon-Nanotubes

Unterstellt man Zylindergestalt der Fasern, lässt sich mit Hilfe gängiger Quellen aus dem Faserdurchmesser d und den Längen l ein Verhältnis von Oberfläche A zu Masse m errechnen, das für Langfaserzellstoffe zwischen 300 und 350 mm²/mg entsprechend 3.000 cm²/g liegt. Demnach müssten 1 % Carbon-Nanotubes = 10 Mikrogramm gleichmäßig über die Fläche des Zellstoffs verteilt eine Höhe von 10 mm²/300.000 mm² 30 nm erreichen. Selbst wenn eine Dichte der Carbon-Nanotubes kleiner 1 angenommen wird, liegt dies nahe im Bereich von Monolayern.

5. Tabelle

Oberflächen von Cellulosefasern und deren Masse werden in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

	Spalte 1*	Spalte 2*			Dichte	A/V	A/m
	d (mm)	l (mm)	A (mm ²)	V (mm ³)	(g/cm ³)	mm ² /mm ³	mm ² /mg
Beispiel	0,1	1	0,33	0,0079	1	42,00	42,00
<u>Langfasern</u>							
Tanne	0,05	4,3	0,68	0,0084	0,41	80,47	196,26
Fichte	0,03	2,9	0,27	0,0020	0,43	134,02	311,68
Kiefer	0,03	3,1	0,29	0,0022	0,49	133,98	273,43
<u>Kurzfasern</u>							
Rotbuche	0,0175	0,95	0,05	0,0002	0,68	230,68	339,23
Eiche	0,018	1,1	0,06	0,0003	0,65	224,04	344,68
Pappel	0,03	1,2	0,11	0,0008	0,4	135,00	337,50
Mittelwert	0,0293	2,2583	0,2461	0,0023	0,5100	156,36	300,46

d: Durchmesser der Faser A: Oberfläche der Faser m: Masse der Faser
l: Länge der Faser V: Volumen der Faser

*Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Ausgabe

6. Tabelle

Bedeckungsgrad im Grenzbereich der Leitfähigkeit dreier Typen von Carbon-Nanotubes

Nr.	Qualität Faserstoff	Oberfläche Faser mm ² /mg	Hersteller CNT	Typus	Φ d CNT (mm)	mm ³ CNT/mg Faser	spez. Dichte
1.	Fichte	312	Ahwahnee	MWCNT	0,000035	0,010909	1,8
2.	Fichte	312	Nanocyl	MWCNT	0,000015	0,004675	1,8
3.	Fichte	312	na	SWCNT	0,000002	0,000623	0,9
	mg CTN/mg Faser	Massenkonz. für Mono- layer	Experim. Grenz- konzentr.	CNT Lagenzahl (theoret.)	(Theoret.) Bede- ckungs- grad	Korrespondierender Widerstand	
1.	0,0196	1,96 %	1 %	0,51	51 %	2.700 Ohm	
2.	0,0084	0,84 %	0,70 %	0,83	83 %	2.200 Ohm	

MWCNT: multi-walled Carbon-Nanotubes

SWCNT: single-walled Carbon-Nanotubes

II. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen von Nanotubes in gelösten Polymeren

Neben der Belegung der Cellulosefasern im makroskopischen Bereich wurden auch Versuche unternommen, Cellulose auf der molekularen Ebene, das heißt gelöst, einzusetzen. Die Nanotubes sind in dem Volumen des Polymers gelöst und nicht nur an der Oberfläche adsorbiert. Im Bereich der sogenannten Kunstseiden sind grundsätzlich zwei Verfahren bekannt, Cellulose in eine lösliche Form zu bringen:

1. Das Viskoseverfahren löst Cellulose mittels Einsatz von Schwefelkohlenstoff.
2. Das Kupferseiden-Verfahren nutzt die Eigenschaft von Kupfer-Tetraamin-Komplexen, um Cellulose zu lösen.

Da in der Fachliteratur das Verfahren als dasjenige mit den höherwertigen Ergebnissen beschrieben wird, wurde nur dieses Verfahren eingesetzt.

Da nur eine prinzipielle Eignung getestet werden sollte, wurde auf den Einsatz von Spinddüsen verzichtet. Grundsätzlich eröffnen sich allerdings mit diesem Prinzip Möglichkeiten, faserartige Gebilde auf Carbon-Nanotubes-Basis zu erzeugen.

In den nachfolgenden Beispielen 1 und 2 werden die resultierenden Dispersionen eingengt und mittels verdünnter Schwefelsäure die Cellulose wieder ausgefällt.

Die die Nanotubes umfassenden Polymere können dann beispielsweise zu flächigen Strukturen weiterverarbeitet werden.

1. Beispiel:

8,3 g Kupfersulfat mit 5 mol Kristallwasser werden in 200 ml deionisiertem Wasser gelöst. Eine Lösung von 2,7 g Natriumhydroxid in 50 ml Wasser wird zugegeben. Das ausgefällte Kupfer(II)hydroxid wird abgenutscht und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das noch feuchte Kupferhydroxid wird in 60 ml 20 %-iger Ammoniaklösung gelöst. Diese Lösung wird mit 0,8 g fein zerkleinertem Langfaserzellstoff (Hersteller Bohemia) versetzt. Diese Mischung wird für 12 Stunden in einem geschlossenen PE-Behälter aufbewahrt. Danach wird die Celluloselösung mit 0,2 g Nanotubes versetzt und für 45 Minuten mit 10 % Ultraschall behandelt. Um eine starke Erhitzung der Lösung zu vermeiden geschieht dies in 3 Etappen von jeweils 15 Minuten. 15 g dieser Dispersion werden in einer Petrischale stark eingengt. In einem 1 l Becherglas wird die Mischung mit einer 3 % Schwefelsäure versetzt. Das resultierende, noch weiche Produkt wird dreimal mit Wasser gewaschen und zwischen Filterpapier abgepresst. Das Produkt weist einen Widerstand von 600 Ohm/cm (entsprechend 4620 Ohm/sq) auf.

2. Beispiel:

8,3 g Kupfersulfat mit 5 mol Kristallwasser werden in 200 ml deionisiertem Wasser gelöst. Eine Lösung von 2,7 g Natriumhydroxid in 50 ml Wasser wird zugegeben. Zu dieser Lösung werden 31 g der Lösung gemäß Beispiel 3 zugegeben. Das gebildete Kupferhydroxid wird gemeinsam mit der Cellulose/Nanotube-Dispersion abfiltriert. Der Filterkuchen wird nach dreimaligem Waschen mit 60 ml 20 %-iger Ammoniaklösung aufgenommen und unter Rühren einer zehnminütigen Ultraschallbehandlung unterworfen. 15 g dieser Dispersion werden in einer Petrischale stark eingengt. In einem 1 l Becherglas wird die Mischung mit einer 3 % Schwefelsäure versetzt. Das resultierende, noch weiche Produkt wird dreimal mit Wasser gewaschen und zwischen Filterpapier abgepresst.

Das Produkt weist einen Widerstand von 1.300 Ohm/cm (entsprechend 10010 Ohm/sq) auf.

III. REM-Aufnahmen verschiedener Proben

REM-Aufnahmen verschiedener Proben sind in den **Figuren 1 bis 4** dargestellt.

Die Figuren 1 und 2 zeigen REM-Aufnahme einer Probe mit einem Carbon-Nanotube-Anteil von 10 Gew.% auf Cellulose, die Figuren 3 und 4 die REM-Aufnahmen einer Probe mit einem Carbon-Nanotube-Anteil von 1 % auf Cellulose.

Die Figuren 1 und 2 bzw. 3 und 4 unterscheiden sich jeweils in der Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen der Probe mit einem Carbon-Nanotube-Anteil von 10 Gew.% auf Cellulose (Fig. 1 und 2) konnten ohne Sputtern mit Gold erfolgen, da sie bereits elektrisch leitfähig sind. Infolge der geringen Leitfähigkeit der Probe mit einem Anteil von nur 1 Gew.% Carbon-Nanotubes wurde bei dieser Probe mit Gold gesputtert.

In Fig. 1 ist der Verbund aus Carbon-Nanotubes und Cellulosefasern zu sehen, wobei die Cellulose in der Oberflächentopographie gut zu erkennen ist. Die Hohlräume in der Cellulosestruktur sind weitgehend durch Carbon-Nanotubes gefüllt.

In Fig. 2 ist gut zu erkennen, wie die Oberfläche der Cellulosefasern mit den Carbon-Nanotubes bedeckt ist. Auch einzelne Partikel sind zu sehen.

In Fig. 3 zeigt die Cellulosefasern und die nicht ausgefüllten Hohlräume zwischen den Fasern.

In Fig. 4 sind auf der Oberfläche sehr gut einzelne Nanotubes zu erkennen, die Oberfläche der Cellulosefaser nicht vollständig bedecken.

IV. Verwendung des erfindungsgemäßen Nanotubes umfassenden Verbundsystems in Heizelementen

Nachfolgend sind die Verwendung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials in Heizelementen am Beispiel einer Spiegelheizung und eines Wärmetauschers näher erläutert. Es zeigen:

- Figur 5 eine schematische Darstellung einer Spiegelheizung mit dem erfindungsgemäßen Heizelement (Explosionszeichnung),
- Figur 6 die auf den Spiegel aufgeklebte Seite des erfindungsgemäßen (a) und eines herkömmlichen (b) Heizelements,
- Figur 7 verschiedene mögliche Kontaktierungen (a, b) der Spiegelheizung,
- Figur 8 Vergleich der Temperatur an der Spiegeloberfläche bei Beheizung des Spiegels mit einem erfindungsgemäßen „CNT-Spiegel“ und einem herkömmlichen („Original Spiegel“) Heizelement bei einer Umgebungstemperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ohne Eis),
- Figur 9 Vergleich der Temperatur an der Spiegeloberfläche bei Beheizung des Spiegels mit einem erfindungsgemäßen („CNT“-Spiegel) und einem herkömmlichen („Original Spiegel“) Heizelement bei einer Umgebungstemperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Eiströpfchen am Spiegel,
- Figur 10 Temperaturmessungen an einem erfindungsgemäßen Heizelement bei unterschiedlichen Versorgungsspannungen in Abhängigkeit von der Zeit,
- Figur 11 eine perspektivische Darstellung einer weiteren Variante des Heizelementes für flüssige und gasförmige Medien,
- Figur 12 ein Diagramm eines Heizelementes, bei der die Temperatur in Abhängigkeit der Spannung aufgetragen ist,

Figur 13 eine Aufwärmkurve eines Wärmetauschers mit dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial und

Figur 14 eine perspektivische Darstellung eines Heizelementes als Durchlauferhitzer.

Eine Spiegelheizung mit dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial ist in Figur 5 schematisch dargestellt. Das flächige, Nanotubes umfassende Verbundsystem 12 ist in diesem Ausführungsbeispiel ein Verbund aus Carbon-Nanotubes, die an der Oberfläche von Cellulosefasern adsorbiert sind. Das Verbundmaterial 12 ist papierähnlich. Mit der in +z-Richtung weisenden Seite (in der XY-Ebene) wird das Verbundmaterial auf die Rückseite eines Spiegels 16 aufgeklebt. Auf der in -z-Richtung weisenden Seite des Verbundmaterials 12, die auch in Figur 6 (a) dargestellt ist, sind die Kontakte 13, 14 (positive und negative Elektrode) zur Anlegung der für den Stromdurchfluss erforderlichen Spannung angebracht.

Das Aufbringen der Kontakte kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass diese direkt auf die Oberfläche des Verbundmaterials aufgeklebt werden, wobei der Klebstoff selbstverständlich elektrisch leitfähig sein muss. Auch können die Kontaktierungsstreifen auf eine Folie aufgeklebt und mit der Kontaktierungsseite auf der Oberfläche des Verbundsystems ausgerichtet und alles zusammen einlaminiert werden.

Weitere Möglichkeiten für die Anordnung der Kontakte auf der in -z-Richtung weisenden Fläche sind in Figur 7 a und b dargestellt. Figur 7a zeigt die einfachste und kostengünstigste Anordnung der Elektroden. Die Anordnung gemäß Figur 7b zeigt „verzahnte“ Elektroden. Durch die größere Elektrodenfläche und den geringen Abstand der Elektroden zueinander sinkt der Widerstand.

Die nachfolgenden Versuche mit dem erfindungsgemäßen Heizelement als Spiegelheizung wurden mit Gleichspannung (Niederspannung) durchgeführt, da diese den Verhältnissen im Automobil entspricht. Zum Vergleich wurden die Versuche auch mit den herkömmlichen Spiegelheizungen, die auf gewickelten elektrischen Leitungen basieren, durchgeführt.

Widerstandsmessungen

Zunächst wurde das Nanotubes umfassende Verbundmaterial, das aus an Cellulosefasern im Wesentlichen adsorbierten Carbon-Nanotubes besteht, untersucht und hierbei die nachfolgenden Messwerte erhalten:

ca. $6.000 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ – ohne Stromanschluss bei Umgebungstemperatur $+ 20^\circ\text{C}$,

ca. $4.200 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ – bei einem Anschluss von $13,8 \text{ V}$ und einer Umgebungstemperatur von -10°C

Das untersuchte Verbundmaterial aus adsorbierten Carbon-Nanotubes war $200 \mu\text{m}$ dick (seine Fläche betrug ca. 14.000 mm^2).

Bei der herkömmlichen Heizung wurden folgende Werte ermittelt:

ca. 18Ω (für das System bei einem Anschluss von $13,8 \text{ V}$ und einer Umgebungstemperatur von -10°C).

Messung der Spiegeltemperatur bei Umgebungstemperatur von -10°C mit und ohne Eiströpfchen auf dem Spiegel

Um die erfindungsgemäße Spiegelheizung mit der herkömmlichen zu vergleichen, wurden Temperaturmessungen an der Oberfläche des Spiegels bei Beheizung mit dem erfindungsgemäßen Verbundsystem und Beheizung mit dem herkömmlichen System durchgeführt.

Die Untersuchung beider Systeme erfolgte unter den nachfolgenden gleichen Bedingungen: Klimakammer (-10°C), Netzwerkversorgung $13,8 \text{ V}$, die Spiegel wurden vertikal aufgestellt (wie es auch in der Einbauposition als Außenspiegel bei Autos der Fall ist), die Abnahme der Temperatur erfolgte an der Spiegeloberfläche.

Beim ersten Versuch, dessen Ergebnisse in Figur 8 dargestellt sind, waren beide Spiegeloberflächen ohne Eis oder Wassertröpfchen.

Beim zweiten Versuch, dessen Ergebnisse in Figur 9 dargestellt sind, war die Spiegeloberfläche vereist.

Da bei den Versuchen zwei unterschiedliche Temperaturfühler eingesetzt wurden, ergibt sich eine leichte Abweichung von $1,2^\circ\text{C}$ beim Vergleich der Messungen in den Diagrammen.

Die Messungen in Figur 8 und 9 zeigen, dass bei den erfindungsgemäßen Heizelementen eine schnellere Erwärmung als bei den herkömmlichen Heizelementen stattfindet. Insbesondere wird bei dem erfindungsgemäßen Heizelement die Temperatur von 0°C (Schmelztemperatur des Eises) bei dem Spiegel mit dem erfindungsgemäßen Heizelement schneller erreicht als bei dem herkömmlichen Heizelement. Der weitere Temperaturanstieg nach

dem Schmelzen des Eises erfolgt mit dem erfindungsgemäßen Heizelement ebenfalls schneller als bei den herkömmlichen Spiegelheizungen, was auch eine schnellere Verdunstung des getauten Eises und von Kondenswasser mit sich bringt.

Figur 10 zeigt den Temperaturanstieg (und damit die Erwärmung) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung im Niederspannungsbereich an einem Heizelement mit dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial. Die Ergebnisse belegen, dass mit dem erfindungsgemäßen Heizelement Temperaturen von 100 °C erreicht werden können.

Die höchste Temperaturzunahme (von circa 100 °C) wird bei der geringsten Spannung von 3V und die geringste Temperaturzunahme wird bei einer Spannung von 6V beobachtet. Die stärkste Temperaturzunahme/Zeiteinheit, d.h. die größte Steigung, wird bei der geringsten untersuchten Spannung von 3V beobachtet.

Damit ist es möglich, die Maximaltemperatur des Verbundmaterials durch die angelegte Spannung zu begrenzen. Dieser Effekt sorgt für eine Temperatursicherung und einen sicheren Betrieb.

In Figur 11 ist perspektivisch eine weitere Variante des erfindungsgemäßen Heizelementes 111 dargestellt, das zur Erwärmung von flüssigen oder gasförmigen Medien dienen kann. Zwischen zwei elektrisch leitenden Elementen 112 ist ein Verbundsystem 114 vorgesehen, das Nanotubes umfasst. Jedes dieser elektrisch leitenden Elemente 112 weist Kontaktflächen 116 auf, die zum Verbundsystem 114 weisen und an diesem anliegen sowie dieses zwischen den Elementen 112 halten. Ein nicht näher dargestelltes Befestigungssystem, beispielsweise durch eine lösbare Schraub-, Klemm- oder Spannverbindung, kann ein einstellbarer Druck über die Elemente 112 beziehungsweise deren Kontaktflächen 116 auf das flächenförmige Verbundsystem 114 wirken. Alternativ kann auch eine Klebeverbindung vorgesehen sein. Auf einer Seite des Heizelementes 111 ist an dem einen Element 112 eine positive Elektrode 118 angeschlossen und gegenüber liegend am Element 112 eine negative Elektrode 119 vorgesehen. Zusätzlich können Dichtungs- oder Abschirmungselemente zwischen den beiden elektrisch leitenden Elementen 112 vorgesehen sein, um das flächenförmige Verbundsystem 114 vor äußeren Einflüssen zu schützen.

Das Verbundsystem 114 kann gleichgroß oder kleiner als die Kontaktflächen 116 ausgebildet sein. Es können auch mehrere Verbundsysteme 114 zur Bildung eines großflächigen Verbundsystems 114 vorgesehen sein.

Die Aufheizung des Verbundsystems 114 in Abhängigkeit der Spannung ist in Figur 12 dargestellt. Beim Anlegen einer Spannung, wie beispielsweise 6 Volt, kann das Heizelement gemäß Figur 11 auf eine Temperatur von beispielsweise 125 °C aufgeheizt werden. Diese Temperatur wurde an dem Verbundsystem 114 abgegriffen. Beim Anlegen einer Spannung von beispielsweise 9 Volt kann eine Temperatur von 150 °C erzielt werden.

In Figur 13 ist beispielhaft eine Aufwärmkurve des in Figur 11 dargestellten Heizelementes 111 aufgezeichnet. Bei einer Starttemperatur von beispielsweise ca. 28 °C wird eine Temperatur von ca. 120 °C in weniger als ca. 180 sec. erreicht. Bei den vorgenannten Diagrammen wurde ein Verbundsystem 114 zwischen zwei aus Aluminium bestehenden elektrisch leitfähigen Elementen 112 verwendet, wobei das Verbundsystem 114 eine Schichtdicke im Bereich von 100 bis 200 µm aufwies. Ein weiterer Anstieg der Temperatur ist bei gleichbleibender Spannung nicht gegeben, so dass über die vorgewählte Spannung bezogen auf ein bestimmtes Verbundsystem 114 eine Temperatureinstellung ermöglicht ist.

In Figur 14 ist das erfindungsgemäße Heizelement 111 in einer Anwendung als Durchlauferhitzer dargestellt. An der jeweiligen Außenseite der elektrisch leitenden Elemente 112 sind Kammern 122 an Anschlussabschnitten vorgesehen, die jeweils einen Anschluss 123 für eine Zuleitung 124 und eine Abführleitung 125 aufweisen. Beispielsweise wird ein kühles Medium der unteren Kammer 122 über die Zuführleitung 124 zugeführt. In der Kammer 122 wird die von dem Verbundsystem 114 auf die elektrisch leitfähigen Elemente 112 übertragene Wärme in die Kammer 122 übertragen. Anschließend wird die Flüssigkeit aus der unteren Kammer 122 entnommen und der oberen Kammer 122 zugeführt. Von dort aus wird die aufgeheizte Flüssigkeit dem Einsatzzweck zugeführt.

Die elektrisch leitfähigen Elemente 112 und Kammern 122 können grundsätzlich auch eine Einheit sein.

Zur Ermittlung des Wirkungsgrades eines solchen Heizelementes 111 wurde eine Messung an dem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 14 durchgeführt, bei der Frischwasser mit einer Temperatur von 22,3 °C dem Durchlauferhitzer gemäß Figur 14 zugeführt wird. Bei einem angelegten Strom von

10 Ampere mit einer Spannung von 15 Volt wurde am Ausgang des Durchlauferhitzers anfänglich eine Temperatur von 23,3 °C gemessen. Nach einer Versuchsdauer von 270 sec. wurde eine Wassertemperatur von 29,8 °C gemessen. Auf der Basis dieser Daten und des Versuchaufbaus ergaben die Berechnungen einen Wirkungsgrad von 0,92. Unter denselben Bedingungen und Wassertemperatur und eingebrachter Energie wurde mit einem Tauchsieder eine Vergleichsmessung durchgeführt. Ein solches System ergab nach den Berechnungen einen Wirkungsgrad von nur 0,71.

Bei dem erfindungsgemäßen Heizelement 111 wird die Länge l des spezifischen Widerstands in Z-Richtung gemessen und entspricht also der Dicke der flächenförmigen Schicht und die Fläche A entspricht der Fläche des Verbundsystems, welche an der Kontaktfläche 116 des elektrisch leitfähigen Elemente 112 anliegt.

Somit ist ein leistungsfähiges Heizelement 111 geschaffen, das darüber hinaus in der Funktion robust ausgebildet ist und eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten aufgrund der wahlweisen geometrischen Ausgestaltung ermöglicht. Das flächenförmige Verbundsystem 114 kann an verschiedene Geometrien angepasst werden, so dass verschiedene Geometrien der elektrisch leitenden Elemente 112, die an Einbausituationen angepasst sind, ermöglicht werden.

Patentansprüche

1. Nanotubes umfassendes System, dadurch gekennzeichnet, dass das System ein Nanotubes und Fasern umfassendes, insbesondere flächiges Verbundsystem ist und die Nanotubes im Wesentlichen an den Fasern adsorbiert sind.
2. Nanotubes umfassendes System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der berechnete Bedeckungsgrad der Nanotubes auf den Fasern zwischen 0,1 und vollständiger Bedeckung ist.
3. Nanotubes umfassendes System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Nanotubes in dem Verbundsystem zwischen 0,8 Gew.% und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 2 und 30 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 10 und 20 Gew.% beträgt.
4. Nanotubes umfassendes System nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Widerstand bei einer Zunahme des berechneten Bedeckungsgrades von 0,3 auf 1, insbesondere von 0,4 auf 0,9, sprunghaft, das heißt um wenigstens zwei Zehnerpotenzen, abnimmt.
5. Nanotubes umfassendes System nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern aus der aus Cellulose, modifizierter Cellulose, Cellulosederivaten, Chitin, Polyamid-, Polycrylnitril-, Polyolefin-, Teflon-, Silikatfasern, Wolle bestehenden Gruppe ausgewählt werden.
6. Nanotubes umfassendes System nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanotubes Carbon-Nanotubes, Gold-, Bornitrid-, Silicium, substituierte Carbonnanotubes, Nanotubes aus Metallchalkogeniden, Metallchloriden oder Metallsulfiden sind.
7. Nanotubes umfassendes System nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die an den Fasern adsorbierten Na-

notubes in dem Verbund durch Orientierung der Fasern in dem Verbund in einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sind.

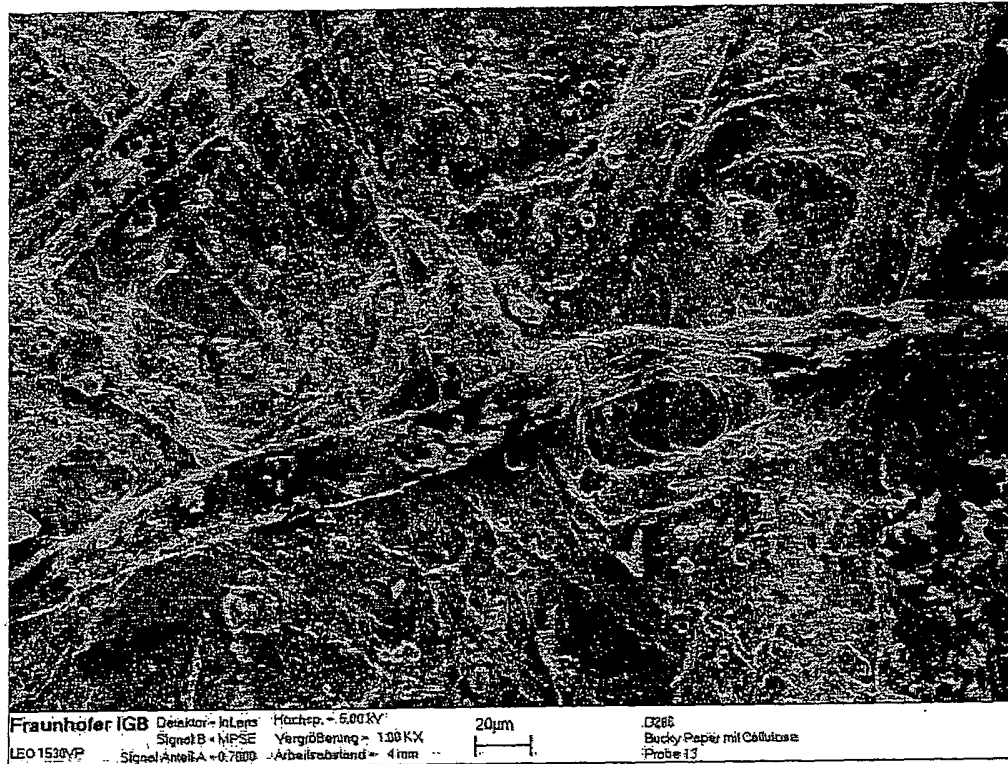
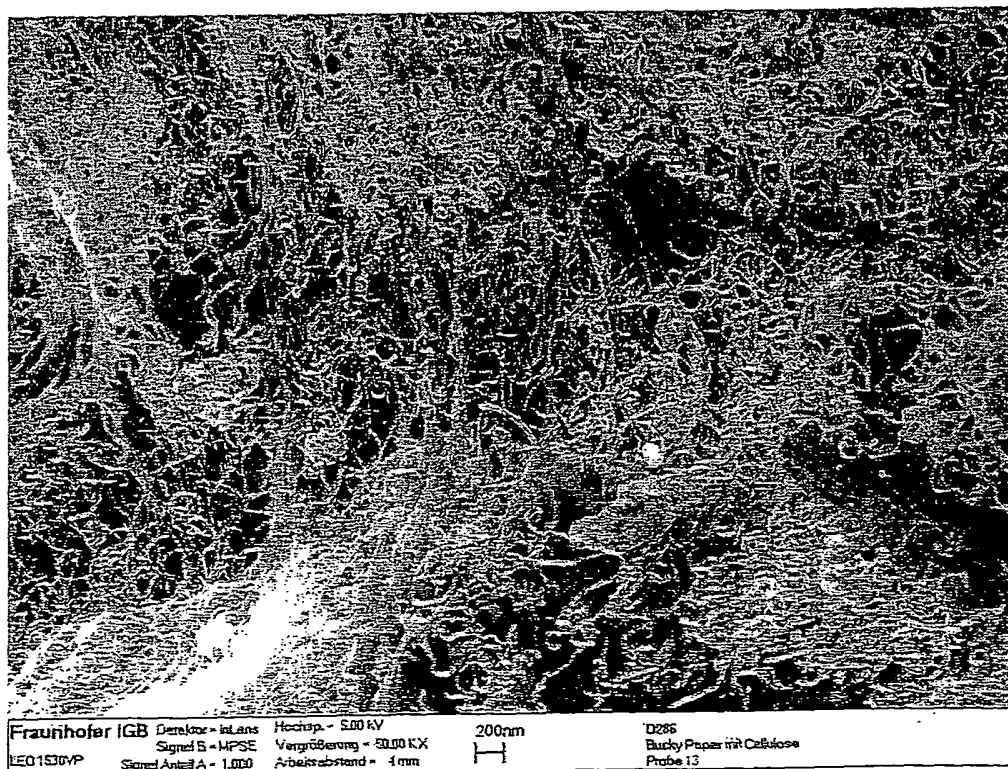
8. Verfahren zur Herstellung eines Nanotubes umfassenden Systems, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Nanotubes und Fasern in einem Dispersionsmittel dispergiert werden.
9. Verfahren zur Adsorption von Nanotubes an Fasern, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanotubes und die Fasern in einem Dispersionsmittel dispergiert werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersionsmittel anschließend abgetrennt und insbesondere abfiltriert wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Faserbrei mit den Nanotubes versetzt und einer Ultraschallbehandlung unterzogen wird oder dem Faserbrei eine vordispergierte Mutterlösung beziehungsweise -dispersion von Nanotubes zugegeben wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mutterlösung (beziehungsweise -dispersion) und/oder der Faserbrei, dem die Nanotubes zugesetzt sind, zwischen 0,1 und 5 Gew.% Nanotubes, vorzugsweise zwischen 0,3 und 4 Gew.% und insbesondere zwischen 1 und 3 Gew.% Nanotubes umfasst.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffanteil in der Dispersion zwischen 0,01 und 10 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 2 Gew.% beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Mutterlösung beziehungsweise Mutterdispersion

und/oder die die Fasern und die Nanotubes umfassende Dispersion im Wesentlichen frei von anionischen Tensiden ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersionsmittel Wasser, vorzugsweise deionisiert, eine wässrige kationische Tensidlösung, Polyvinylalkohollösung, Dimethylsulfoxid, Vinylpyrrolidon oder Kerosin ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern mit den adsorbierten Nanotubes bei der Herstellung des Verbundes ausgerichtet werden.
17. Verwendung eines Nanotubes umfassenden Systems nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Heizelement, das bei Stromdurchfluss Wärme erzeugende Mittel (12) sowie elektrische Kontakte (13, 14) umfasst, wobei die Wärme erzeugenden Mittel (12) ein flächiges, Nanotubes umfassendes Verbundsystem sind, das elektrisch leitfähig ist.
18. Verwendung eines Nanotubes umfassenden Systems in einem Heizelement nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der spezifische Widerstand des Verbundsystems zwischen 600 und 7.500 $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ und besonders bevorzugt zwischen 750 und 3.750 $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ beträgt.
19. Verwendung eines Nanotubes umfassenden Systems in einem Heizelement nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Nanotubes umfassende Verbundsystem ein papierdünnes Verbundsystem, insbesondere mit einer Dicke zwischen 20 μm und 10 mm und besonders bevorzugt mit einer Dicke zwischen 100 μm und 500 μm , ist.
20. Verwendung eines Nanotubes umfassenden Systems in einem Heizelement nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrischen Kontakte (13, 14) jeweils auf derselben Seite des Verbundmaterials (12) angeordnet sind.

21. Verwendung des Nanotubes umfassenden Systems nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Heizelement, welches Heizelement zumindest ein Nanotubes umfassendes Verbundsystem (114), das als flächenförmige Schicht ausgebildet ist, aufweist und auf jeder Seite der flächenförmigen Schicht des Verbundsystems (114) elektrisch leitfähige Elemente (112), die eine Kontaktfläche (116) aufweisen und an der flächenförmigen Schicht des Verbundsystems (114) anliegen, wobei das zumindest eine Verbundsystem (114) zwischen den elektrisch leitenden Elementen (112) zumindest unter leichtem Druck aufgenommen ist.
22. Verwendung des Nanotubes umfassenden Systems nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktflächen (116) der leitfähigen Elemente (112) eben und planparallel oder kongruent geformte Flächen, insbesondere gewellte oder flach V-förmige Formen, aufweisen.
23. Verwendung des Nanotubes umfassenden Systems nach einem der Ansprüche 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähigen Elemente (112) plattenförmig, halbschalenförmig, wellenförmig oder durch beliebige Freiformen ausgestaltet sind und der Kontaktfläche (116) gegenüberliegend Anschlussabschnitte oder Wärmeleitelemente angeordnet sind, um unmittelbar oder mittelbar feste, flüssige oder gasförmige Medien zu erwärmen.
24. Verwendung des Nanotubes umfassenden Systems nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass an die elektrisch leitfähigen Elemente (112) insbesondere flüssigkeitsdurchströmbare Kammern (122) anbringbar sind.
25. Verwendung des Nanotubes umfassenden Systems nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das elektrisch leitfähige Element (112) und die Kammer (122) als eine Einheit ausgebildet sind.

1/10

**FIG. 1 10 % Carbon-Nanotubes (Maßstab: 20 µm)****Fig. 2 10 % Carbon-Nanotubes (Maßstab: 200 nm)**

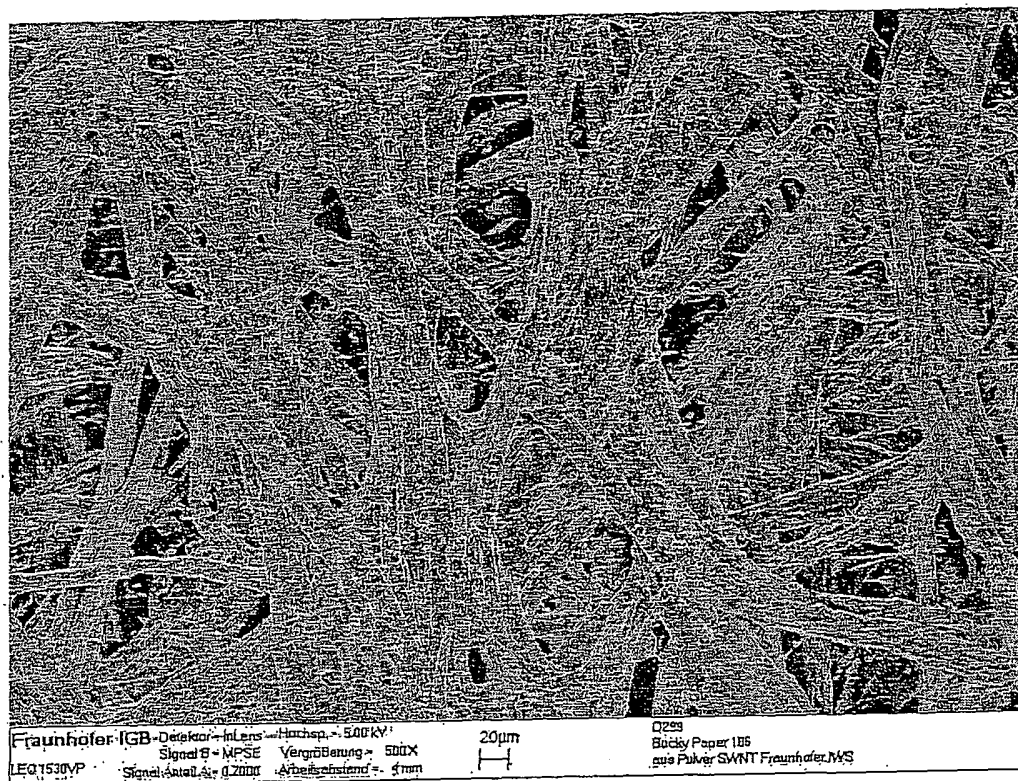


FIG. 3: 1 % Carbon-Nanotubes (Maßstab: 20 µm)

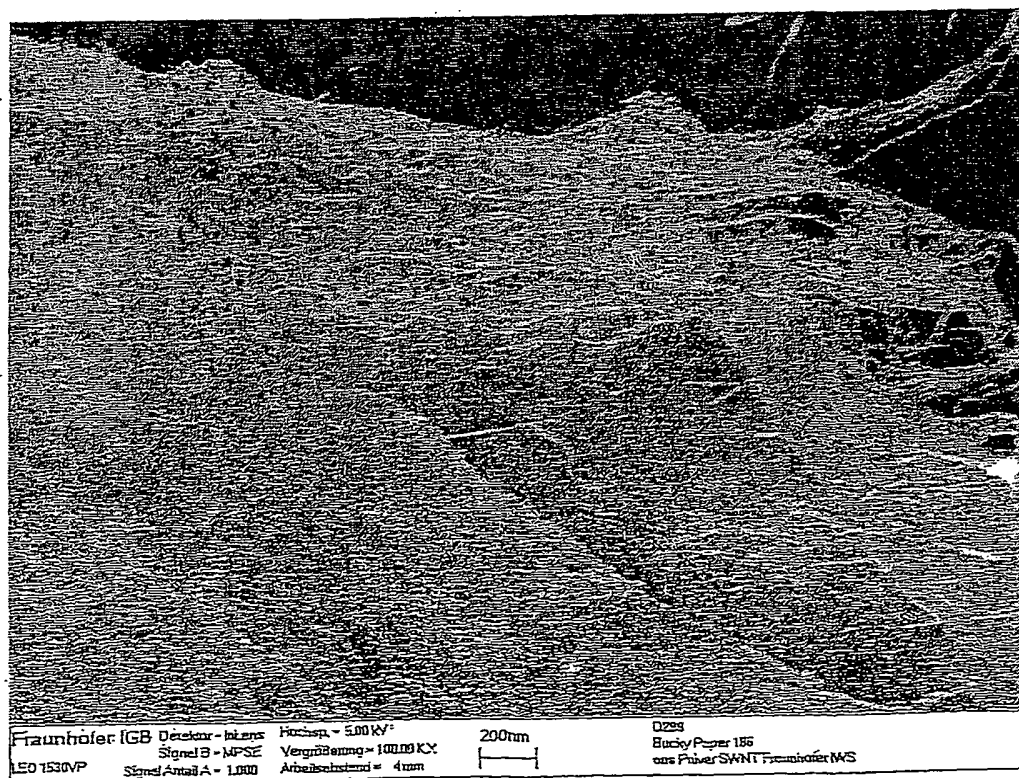


FIG. 4: 1 % Carbon-Nanotubes Maßstab: 200 nm

3/10

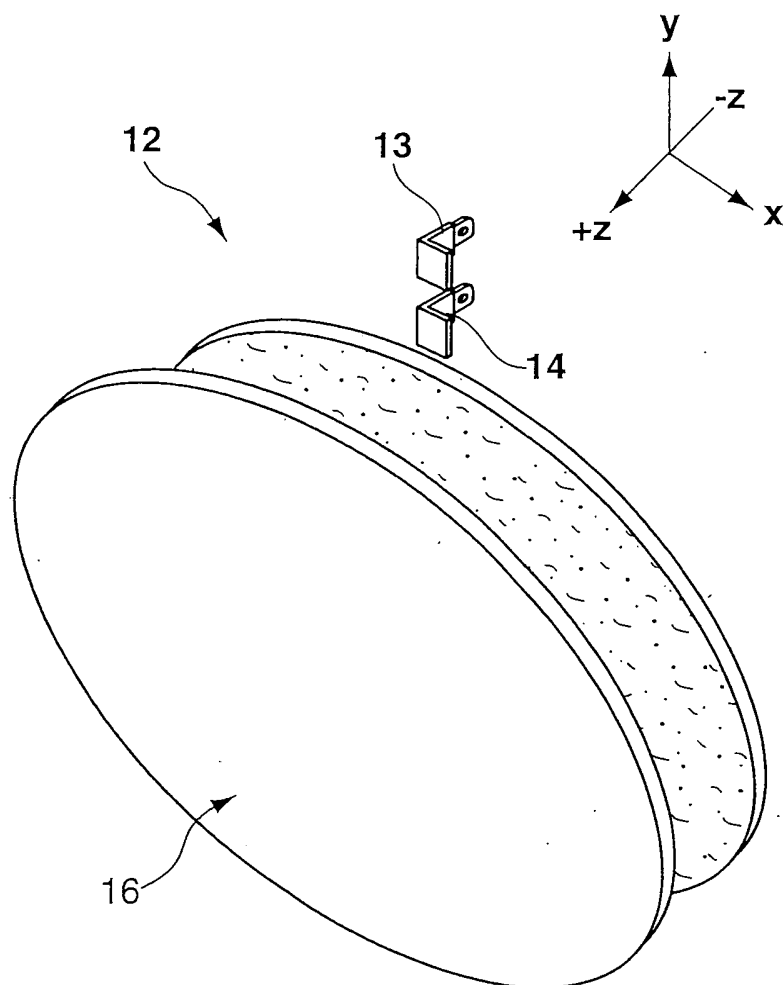


Fig. 5

4/10

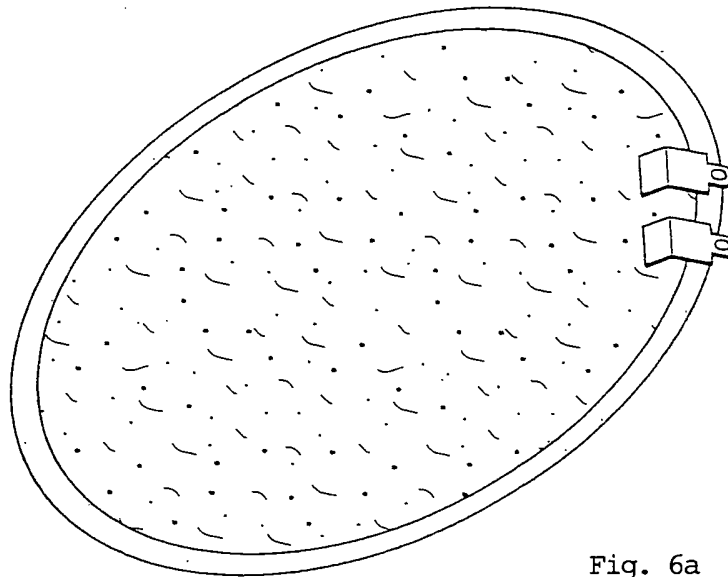


Fig. 6a

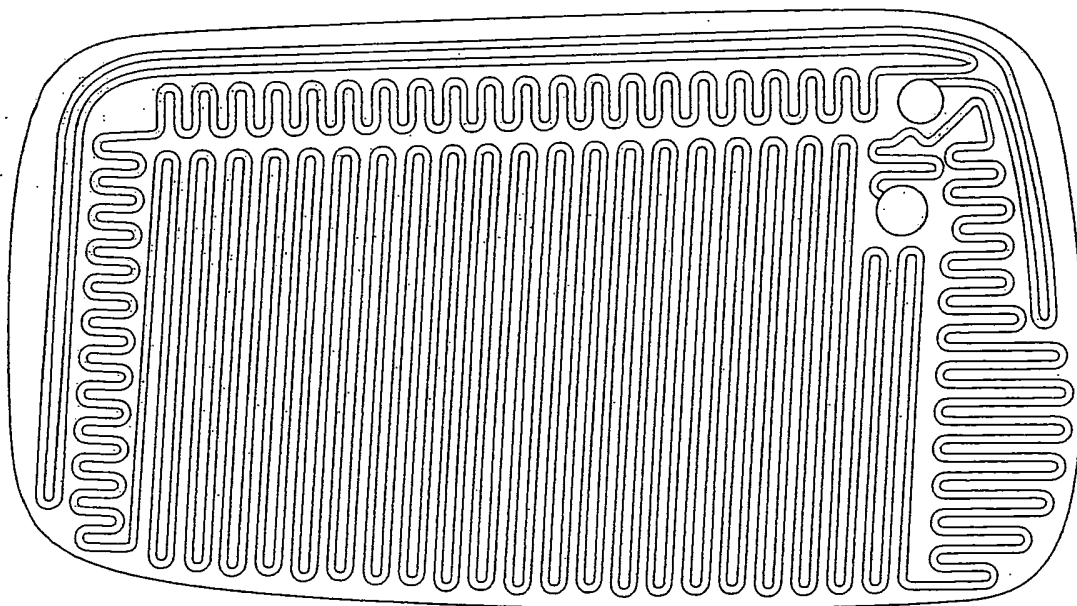


Fig. 6b

5/10

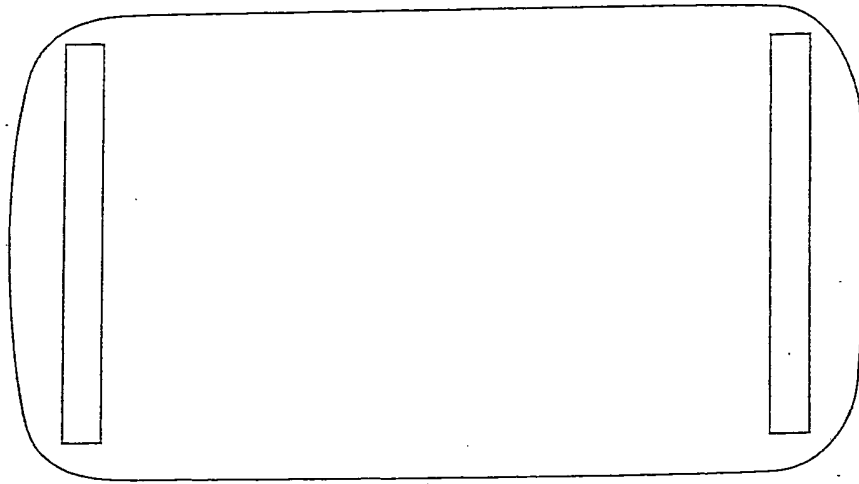


Fig. 7a

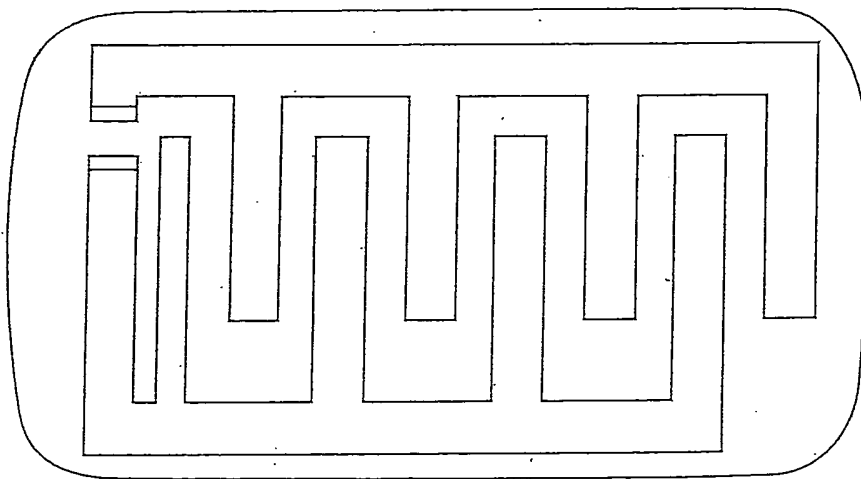


Fig. 7b

Fig. 8

Vergleich CNT Spiegel vs. Original Spiegel bei Umgebungstemperatur von -10°C
Messtemperaturbereich an der Spiegeloberfläche von -10°C bis $+15^{\circ}\text{C}$
Konstante Spannungsversorgung 13,8 V

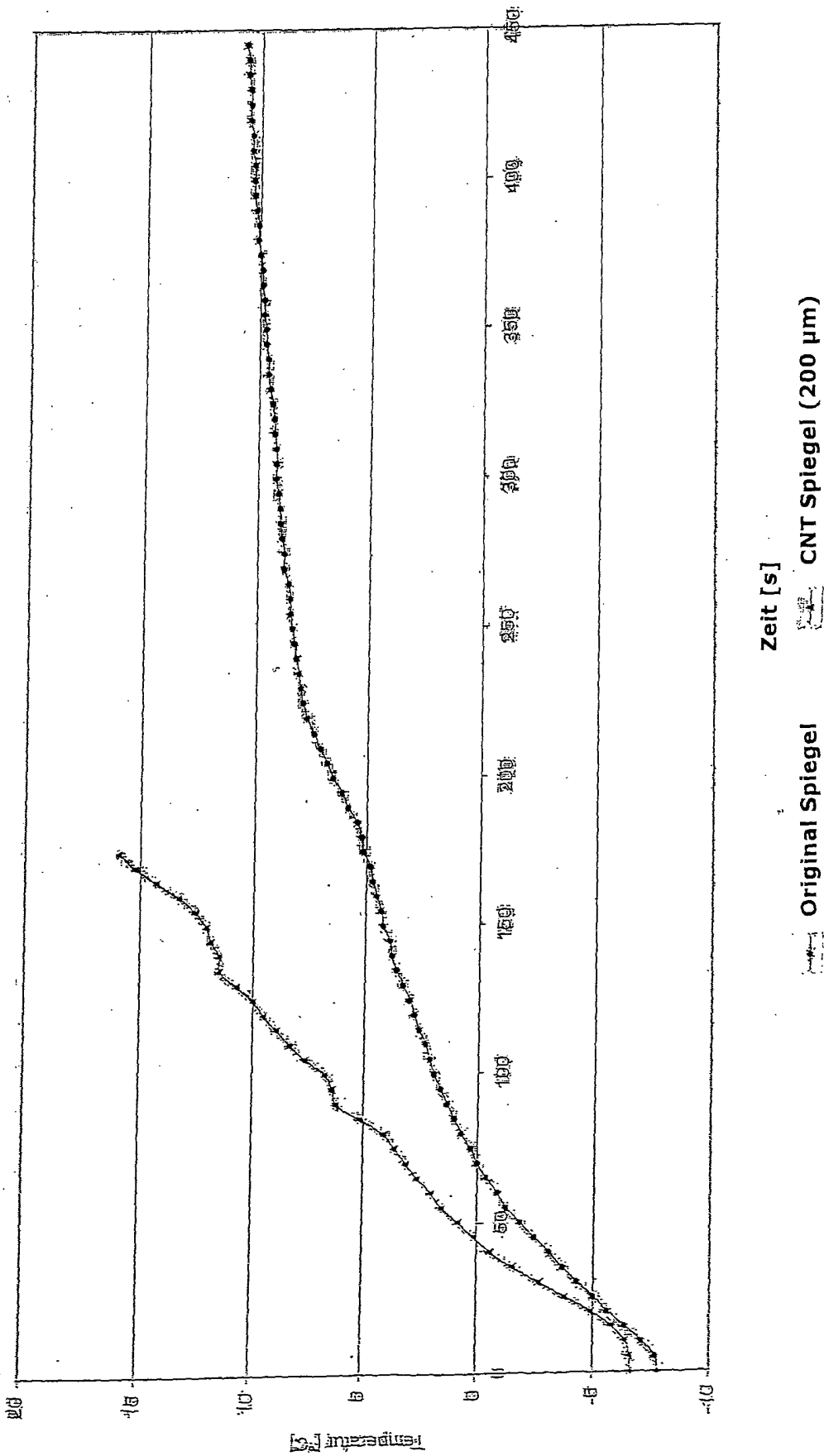


Fig. 9

Vergleich CNT Spiegel vs. Original Spiegel bei Umgebungstemperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Eistropfen am Spiegel
Messtemperaturbereich an der Spiegeloberfläche von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$
Konstante Spannungsversorgung $13,8\text{ V}$

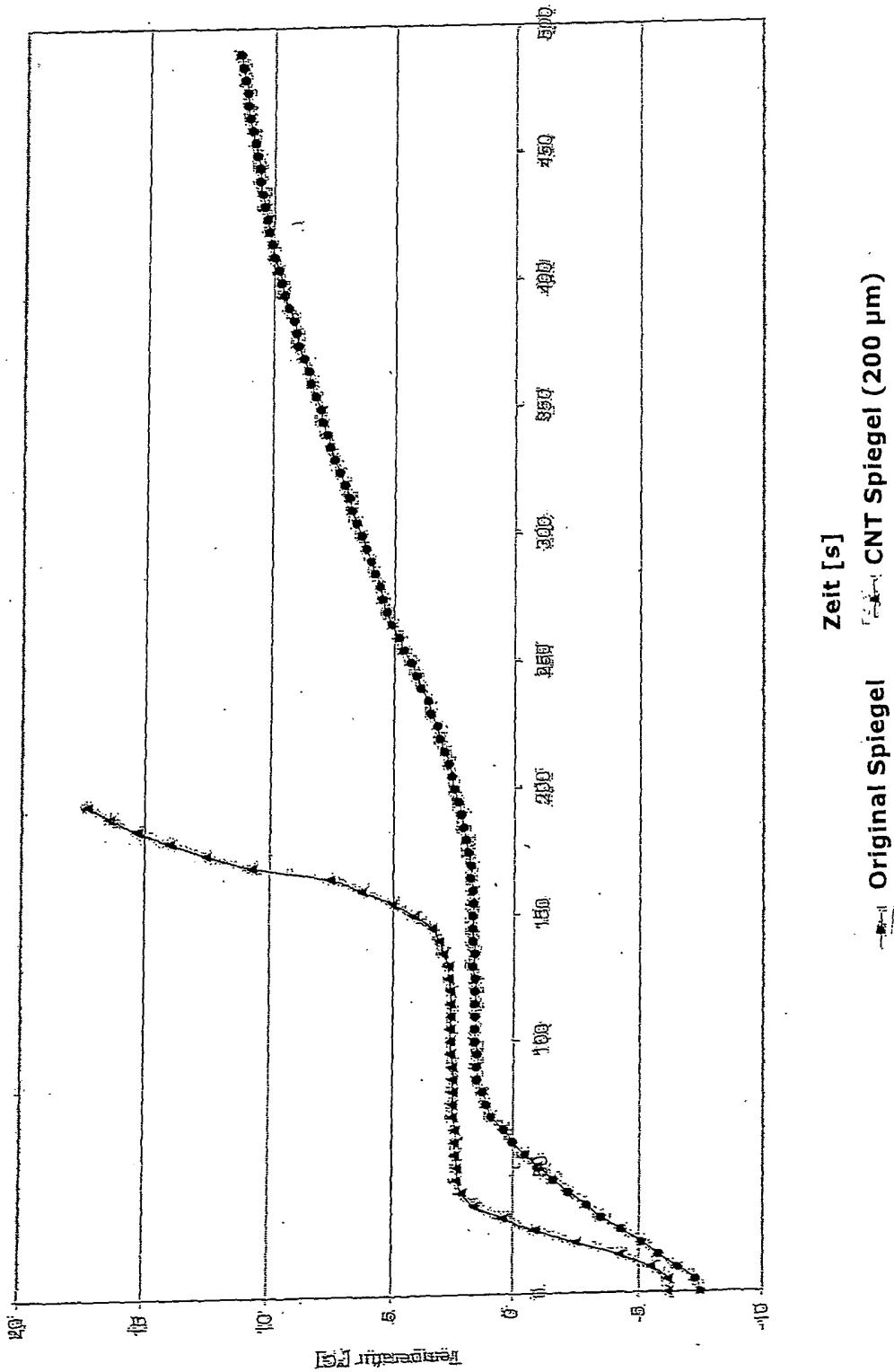
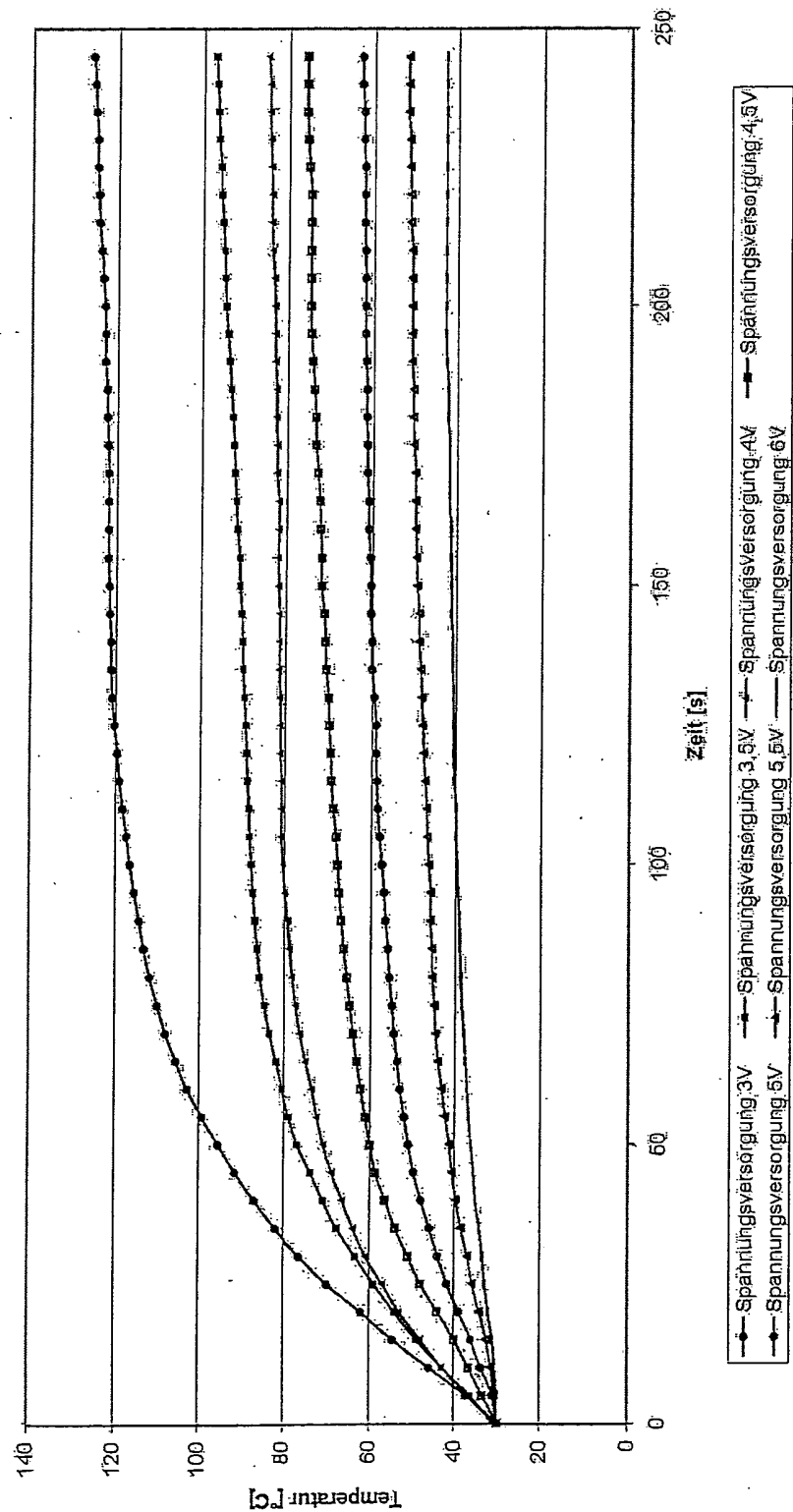
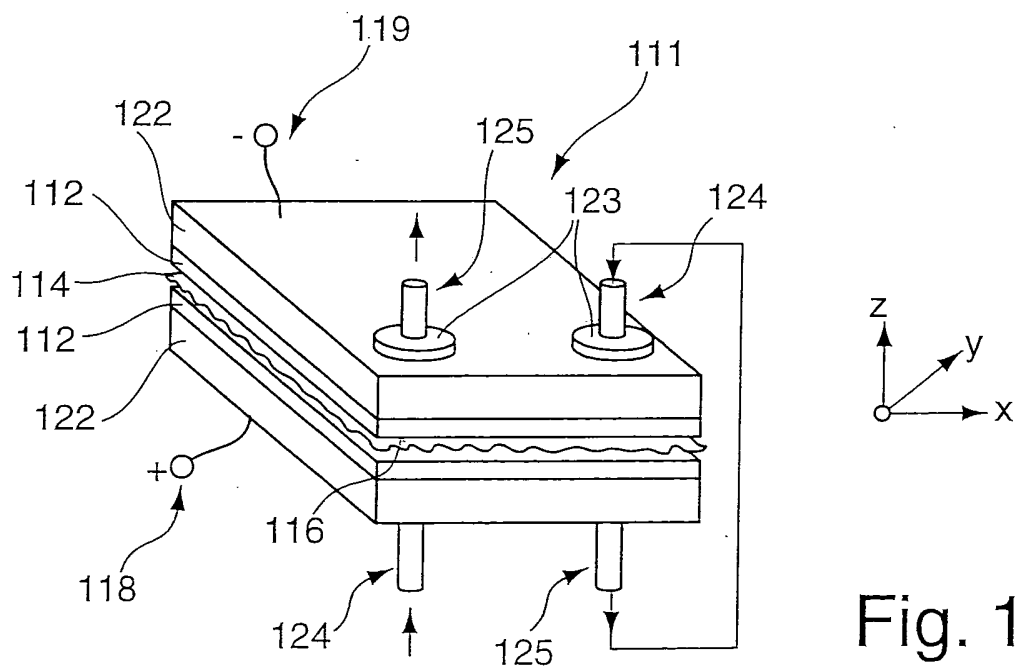
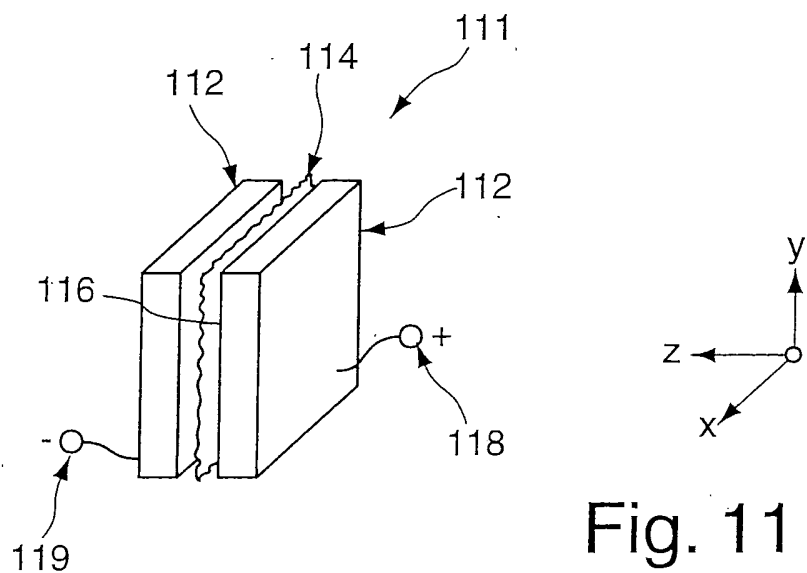


Fig. 10

Vergleich der Einflüsse unterschiedlichen Versorgungs­spannungen im Niederspannungsbereich auf die Wärmeentwicklung und den Temperaturanstieg



9/10



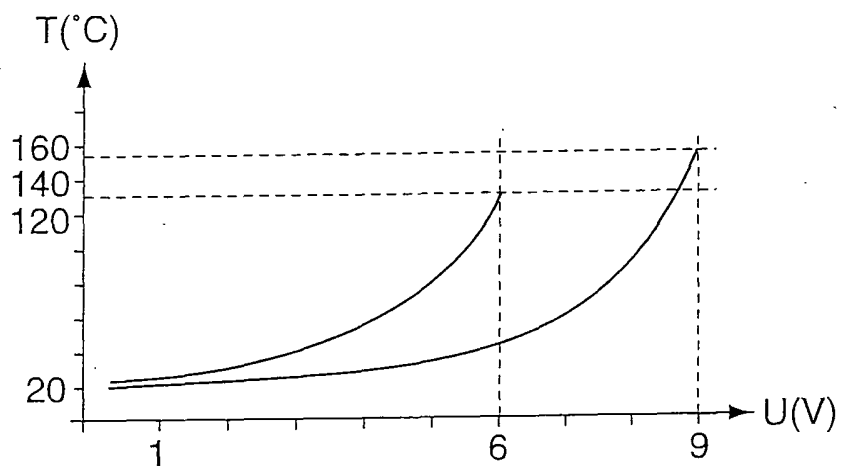


Fig. 12

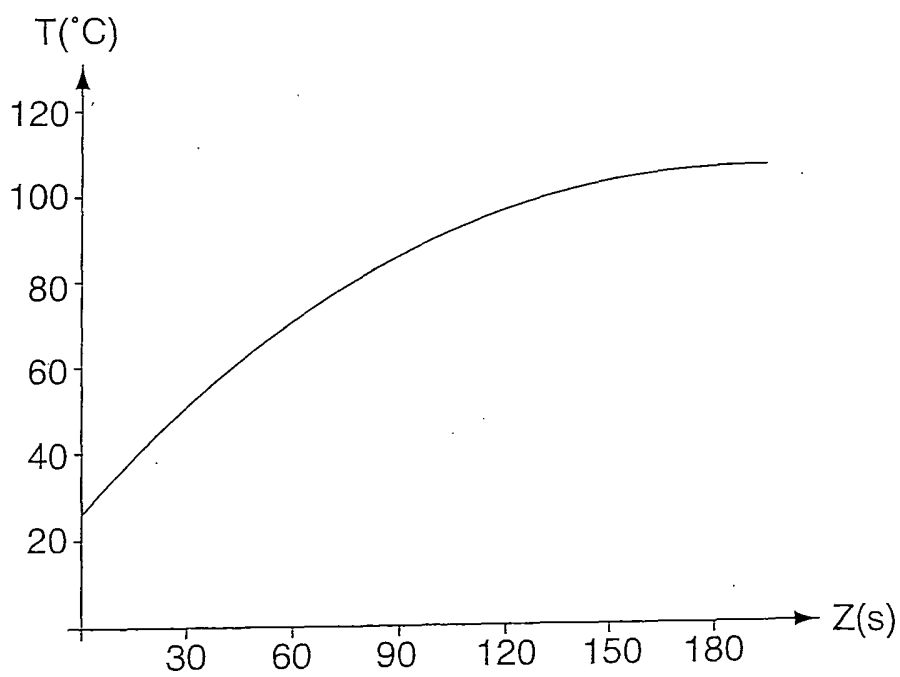


Fig. 13