

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 900 814**

51 Int. Cl.:

C01B 32/15	(2007.01) H01L 31/0224	(2006.01)
H01B 1/04	(2006.01) H01L 49/02	(2006.01)
H01G 9/052	(2006.01) H01M 4/36	(2006.01)
H01G 11/36	(2013.01) H01M 4/583	(2010.01)
H01G 11/86	(2013.01) H01M 4/62	(2006.01)
B82Y 40/00	(2011.01) H05B 7/06	(2006.01)
C21C 5/52	(2006.01) C22C 26/00	(2006.01)
F27B 3/08	(2006.01) H01M 4/00	(2006.01)
F27B 21/00	(2006.01) H01G 4/008	(2006.01)
F27D 11/08	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014** **PCT/US2014/025024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014** **WO14151119**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014** **E 14768153 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.09.2021** **EP 3129321**

54 Título: **Electrodos que comprenden carbono nanoestructurado**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201361793163 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2022

73 Titular/es:

**SEERSTONE LLC (100.0%)
808 East 1910 South, Suite 2
Provo, UT 84606, US**

72 Inventor/es:

NOYES, DALLAS B.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 900 814 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

Electrodos que comprenden carbono nanoestructurado

5 Reivindicación de prioridad

Esta solicitud reivindica el beneficio de la fecha de presentación de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No. de serie 61/793,163, presentada el 15 de marzo de 2013, para "Electrodes Comprising Carbon Nanotubes".

10 Campo

Las realizaciones de la presente divulgación se refieren a contactos eléctricos, tales como electrodos, cables, etc.

Antecedentes

15 La Publicación de Patente de los Estados Unidos No. 2012/0034150 A1, publicada el 9 de febrero de 2012, y titulada "Method for Producing Solid Carbon by Reducing Carbon Oxides", divulga información de antecedentes. La materia objeto de esta solicitud también se relaciona con la materia objeto de la Publicación de Patente de Estados Unidos 2014/0021827 A1, publicada el 23 de enero de 2014, titulada "Primary Voltaic Sources Including Nanofiber Schottky Barrier Arrays and Methods of Forming Same; y la materia objeto de la Publicación de Patente Internacional WO 2014/011631, publicada el 16 de enero de 2014, titulada "Solid Carbon Products Comprising Carbon Nanotubes and Methods of Forming Same". El documento XP022527102 divulga un método para producir un objeto sinterizado, que comprende: confinar una masa de nanotubos de carbono nanoestructurados y densificar la masa confinada para formar un cuerpo cohesivo con suficientes contactos entre partículas de carbono nanoestructuradas adyacentes para proporcionar una ruta eléctrica entre al menos dos puntos remotos del cuerpo cohesivo.

La metalurgia de polvos es el proceso de elaborar un objeto sólido a partir de uno o más materiales en polvo. Las técnicas específicas para trabajar con varios materiales incluyen fabricar el polvo, mezclar el polvo para obtener la composición a granel deseada, comprimir el polvo en un objeto sólido y, en algunos casos, sinterizar el objeto sólido para consolidar y cambiar adicionalmente las propiedades del objeto sólido. La metalurgia de polvos se utiliza en una amplia variedad de materiales.

El carbono sólido tiene una amplia variedad de alótropos y morfologías. De particular interés son los carbonos nanoestructurados, que incluyen buckminsterfullerenos, nanotubos de carbono (por ejemplo, nanotubos de carbono de pared simple, nanotubos de carbono de paredes múltiples), nanodiamantes, grafeno, nanofibras, carbonos amorfos (unidos tanto en sp² como en sp³) y otros conocidos en la técnica. Muchos materiales de carbono nanoestructurados son extremadamente valiosos debido a sus propiedades físicas y químicas únicas. Por ejemplo, varios materiales nanoestructurados se encuentran entre los materiales conocidos más fuertes, más térmicamente conductores, eléctricamente conductores, resistentes a la corrosión, resistentes a la abrasión y/o resistentes al calor. Cuando se utilizan como aditivos, incluso pequeñas cantidades de carbono nanoestructurado pueden mejorar significativamente el rendimiento de los materiales. Sin embargo, debido a su alto coste de producción, el carbono nanoestructurado generalmente se combina como aditivo con otras sustancias.

Los conductores eléctricos, tales como cables y electrodos, son ubicuos como componentes de diversos productos de consumo, equipos industriales, etc. Los conductores eléctricos se forman comúnmente de metales, tales como cobre, aluminio, oro, platino, acero, etc. La conductividad de un material mide la capacidad del material para conducir una corriente eléctrica. Los materiales que tienen conductividades eléctricas relativamente más altas pueden ser muy adecuados para transportar grandes corrientes, porque dichos materiales de alta conductividad son menos susceptibles al calentamiento que los materiales que tienen conductividades eléctricas relativamente más bajas.

El diseño de productos industriales y de consumo a menudo requiere equilibrar una serie de consideraciones, que incluyen las propiedades eléctricas, las propiedades físicas, los costes de material y las preocupaciones de fabricación. En la industria de los semiconductores, los componentes normalmente se diseñan para ser compactos, confiables y energéticamente eficientes, con bajos costes de fabricación. Los conductores eléctricos en dichas aplicaciones pueden estar formados por materiales de bajo coste que tengan una alta conductividad eléctrica y una resistencia física adecuada. Por otro lado, los equipos industriales se pueden diseñar con diferentes objetivos; por ejemplo, la compactidad puede ser menos importante que la fiabilidad.

Los electrodos de los hornos de arco eléctrico soportan duras condiciones químicas, mecánicas, térmicas y eléctricas. Se han empleado muchos métodos para desarrollar materiales de electrodos que sean adecuados para estas condiciones de servicio. Los electrodos para hornos de arco eléctrico se forman actualmente como grafito artificial en un proceso de varias etapas que incluye mezclar un carbono de alta pureza (coque de petróleo, coque de aguja, etc.) con un aglutinante de hidrocarburo (por ejemplo, un alquitrán), extrudir el electrodo como una forma verde, pirolizar la forma verde para pirolizar el alquitrán y los hidrocarburos en el electrodo, y luego sinterizar el electrodo. Las etapas requieren mucha energía y tiempo.

Se sabe que los nanotubos de carbono tienen una alta conductividad eléctrica. Los agregados de nanotubos de carbono se describen en la Patente de Estados Unidos No. 7,740,825, publicada el 22 de junio de 2010 y titulada "Method of Forming a Carbon Nanotube Aggregate". Los nanotubos de carbono multicapa no purificados se hornean y oxidan, luego se lavan para eliminar el carbono amorfo y el metal catalítico. El proceso de lavado utiliza ácido, base y agua en secuencia. Los nanotubos de carbono purificados se tratan con flúor para formar enlaces C-F en los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono fluorado se presionan, sinterizan y desairean para unir los nanotubos de carbono juntos y eliminar el flúor. La unión química se produce entre al menos algunos de los nanotubos de carbono en sus puntos de contacto con los nanotubos de carbono adyacentes. No se utiliza aglutinante ni resina.

Se sabe que los nanotubos de carbono forman masas sólidas, sin fluoración o sinterización, como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6,899,945, publicada el 31 de mayo de 2005, y titulada "Entangled single-wall carbon nanotube solid material and methods for making same"; y en la Patente de Estados Unidos No. 7,288,238, publicada el 30 de octubre de 2007, y titulada "Single-wall carbon nanotube alewives, process for making, and compositions thereof". Sería deseable poder formar masas sólidas con alta integridad mecánica adecuadas para aplicaciones tales como electrodos para hornos de arco eléctrico.

Sería beneficioso proporcionar objetos de carbono sólido con las propiedades de los materiales de carbono nanoestructurados, en particular conductores eléctricos de carbono sólido con propiedades físicas y eléctricas mejoradas, que sean relativamente económicos y que se puedan fabricar fácilmente.

Divulgación

El método para producir un objeto sinterizado de acuerdo con la invención se define por las características de la reivindicación 1. Esta divulgación describe objetos de carbono sólido y métodos para producir los mismos, que tienen una red de carbono nanoestructurado interconectado comprimido o densificado (por ejemplo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafeno, nanodiamantes, etc.) que se forman al comprimir o extrudir polvo de carbono nanoestructurado para formar un objeto verde. El objeto verde resultante se puede sinterizar para formar enlaces covalentes entre al menos algunas de las nanoestructuras de carbono en sus puntos de contacto y para modificar adicionalmente las propiedades físicas del objeto sinterizado. La compresión del polvo se puede realizar a través de una variedad de técnicas estándar utilizadas en procesos de metalurgia de polvo y cerámica, tal como prensado por troquel, extrusión, moldeo por inyección, etc. En algunas realizaciones los objetos de carbono sólido se sinterizan en hornos de temperatura alta inerte (por ejemplo, 1000 a 3000 °C), o utilizando otros métodos adecuados tales como la sinterización por plasma de chispa (SPS). Los objetos de carbono sólido resultantes forman una estructura eléctricamente conductora y proporcionan una ruta eléctrica entre al menos dos puntos del electrodo.

En algunas realizaciones, el polvo de carbono nanoestructurado se elabora en una pasta o arcilla, que luego se moldea o se transforma en un objeto verde. El objeto verde se puede curar en una o más etapas, después de lo cual el objeto verde se coloca en un horno inerte o aparato de calentamiento y se calienta a una temperatura a la cual el objeto verde se sinteriza para formar enlaces covalentes entre al menos algunas de las nanoestructuras de carbono en sus puntos de contacto y para modificar adicionalmente las propiedades físicas del objeto sinterizado. Se pueden mezclar muchos agentes diferentes con el polvo de carbono nanoestructurado, por ejemplo, etanol, agua, resinas, plásticos, alquitranes y brea para formar la pasta o arcilla. Por ejemplo, en una realización, el polvo de carbono nanoestructurado se humedece primero con etanol y posteriormente se mezcla con agua para formar la pasta o arcilla que se extrudirá en un objeto verde. Luego, el objeto verde se seca en un horno a baja temperatura para evaporar el etanol y el agua a los niveles deseados. El objeto verde se sinteriza posteriormente para promover la unión covalente entre al menos algunas de las nanoestructuras de carbono y formar el objeto sinterizado.

En otra realización, el polvo de carbono nanoestructurado se humedece primero con etanol y posteriormente se mezcla con una solución de azúcar para formar una pasta o arcilla, que se extrude en un objeto verde. Luego, el objeto verde se seca en un horno a baja temperatura para evaporar el etanol y el agua a los niveles deseados, y posteriormente se calienta para pirolizar el azúcar. El objeto se calienta adicionalmente a temperaturas de sinterización para lograr la unión covalente entre al menos algunas de las nanoestructuras de carbono y formar el objeto sinterizado. En este caso, el azúcar del agua actúa como fuente de carbono. Tras la pirólisis, los átomos de carbono se vuelven disponibles para participar en el enlace covalente entre al menos algunas de las nanoestructuras de carbono y construir conexiones más fuertes. Algunos de los átomos de carbono del azúcar pirolizado también pueden ser beneficiosos para rellenar los sitios defectuosos en la rejilla de carbono de la nanoestructura de carbono, mejorando adicionalmente las propiedades eléctricas y físicas.

En aún otra realización, el polvo de carbono nanoestructurado se mezcla con un aglutinante (por ejemplo, un epoxi, una resina termoendurecible, poliacrilonitrilo (PAN) o un alquitrán o brea) para formar una pasta o arcilla. Luego, la pasta o arcilla se extrude en un objeto verde. Luego, el objeto verde se cura en un horno a baja temperatura para curar el aglutinante. El objeto verde se calienta posteriormente para pirolizar el aglutinante y luego se calienta adicionalmente a temperaturas de sinterización para promover la unión covalente entre al menos algunas de las nanoestructuras de carbono y formar el objeto sinterizado. A medida que se piroliza el aglutinante, al menos algunos de los átomos de carbono quedan disponibles para actuar como se describió anteriormente en el caso de la pirólisis de azúcar.

Los objetos sinterizados, que incluyen el carbono nanoestructurado, pueden ser útiles en una amplia variedad de aplicaciones en las que las propiedades eléctricas son importantes, que incluyen como, por ejemplo, conductores eléctricos (por ejemplo, cables) y como electrodos para hornos de arco eléctrico, baterías, condensadores y baterías nucleares. Los objetos sinterizados también pueden ser útiles en muchas otras aplicaciones en las que su elevada superficie específica es valiosa, incluidos, por ejemplo, filtros, disipadores de calor, convertidores catalíticos y tamices moleculares. Los objetos sinterizados pueden ser útiles además en aplicaciones en las que sus propiedades térmicas y otras propiedades mecánicas son valiosas, que incluyen, por ejemplo, componentes estructurales, tuberías, conductos, aparatos de procesamiento químico y armaduras.

La divulgación también describe un condensador que tiene un primer electrodo que comprende una primera red de nanotubos de carbono interconectados comprimidos, un segundo electrodo que comprende una segunda red de nanotubos de carbono interconectados comprimidos y un material dieléctrico dispuesto entre el primer electrodo y el segundo electrodo. Cada uno de los electrodos se forma al aplicar una fuerza a una pluralidad de nanotubos de carbono en bruto para formar un cuerpo cohesivo. Los nanotubos de carbono de la primera red y la segunda red están interconectados con nanotubos de carbono adyacentes para formar una estructura eléctricamente conductora.

Un horno de arco eléctrico tiene un recipiente, un primer electrodo y un segundo electrodo. El recipiente incluye un material aislante formulado para resistir el flujo de energía térmica y eléctrica. Al menos uno del primer electrodo y el segundo electrodo comprende una red de nanotubos de carbono interconectados comprimidos formados al aplicar una fuerza a una pluralidad de nanotubos de carbono en bruto para formar un cuerpo cohesivo. Los nanotubos de carbono de la red están en contacto eléctrico con los nanotubos de carbono adyacentes. Una primera porción de cada uno del primer electrodo y el segundo electrodo se dispone dentro del recipiente y una segunda porción de cada uno del primer electrodo y el segundo electrodo está dispuesta fuera del recipiente.

Una batería incluye una pluralidad de electrodos. Cada electrodo incluye una red de nanotubos de carbono interconectados comprimidos formados al aplicar una fuerza a una pluralidad de nanotubos de carbono en bruto para formar un cuerpo cohesivo. Los nanotubos de carbono de la red están en contacto eléctrico con los nanotubos de carbono adyacentes.

Un método para producir un electrodo incluye disponer una pluralidad de nanotubos de carbono en bruto en una prensa y aplicar una fuerza a la prensa para comprimir los nanotubos de carbono para formar un cuerpo cohesivo que comprende nanotubos de carbono. Se forman contactos eléctricos entre nanotubos de carbono adyacentes del cuerpo cohesivo para proporcionar una ruta eléctrica entre al menos dos puntos en superficies opuestas del electrodo.

Breve descripción de los dibujos

Las FIG. 1 a 4 son ilustraciones simplificadas de nanotubos de carbono;
Las FIG. 5 a 9 son vistas en sección transversal simplificadas de prensas para formar productos de carbono sólido;
Las FIG. 10 y 11 son ilustraciones simplificadas que representan estructuras de nanotubos de carbono interconectados;
La FIG. 12 es una vista en sección transversal simplificada de un horno de arco eléctrico que tiene electrodos que incluyen nanotubos de carbono interconectados;
La FIG. 13 es una vista en sección transversal simplificada de un condensador que tiene electrodos que incluyen nanotubos de carbono interconectados;
La FIG. 14 es una vista en sección transversal simplificada de una batería electroquímica que tiene electrodos que incluyen nanotubos de carbono interconectados; y
La FIG. 15 es una vista en sección transversal simplificada de una batería nuclear que tiene electrodos que incluyen nanotubos de carbono interconectados.

Modo(s) para llevar a cabo la invención

Los objetos de carbono sólido compuestos de carbono nanoestructurado, que incluyen específicamente nanotubos de carbono, como se divulgan en el presente documento, incluyen redes de partículas de carbono nanoestructuradas interconectadas útiles como electrodos y otros conductores eléctricos. Dichos objetos de carbono sólido se pueden utilizar en varios dispositivos y procesos, tales como conformaciones estructurales, tuberías, cables, condensadores, baterías, conductos de transmisión eléctrica, hornos eléctricos, etc. Los objetos de carbono sólido están compuestos de carbono nanoestructurado sinterizado (por ejemplo, nanotubos de carbono, nanodiamantes, nanofibras de carbono, grafeno, etc.) que se pueden formar en una amplia variedad de conformaciones y objetos útiles. Los objetos de carbono sólido que son útiles como conductores eléctricos normalmente se elaboran de al menos una porción de especies de carbono nanoestructuradas altamente conductoras de la electricidad, como nanotubos de carbono, nanotubos de carbono de pared única de quiralidad metálica y grafeno. En esta divulgación, los nanotubos de carbono se utilizan para ilustrar los principios, sin embargo, se debe tener en cuenta que se pueden utilizar varias combinaciones de materiales de carbono nanoestructurados con buenos resultados y esta divulgación se debe entender a la luz de la aplicación general del carbono nanoestructurado en la producción de objetos sinterizados para aplicaciones eléctricas.

En algunas realizaciones, un objeto de carbono sólido compuesto de carbono nanoestructurado se puede formar al comprimir o densificar de otro modo el carbono nanoestructurado para formar contactos entre una pluralidad de nanoestructuras adyacentes, seguido de sinterización del material densificado. En ciertas realizaciones, una etapa de sinterización puede incluir la formación de uno o más enlaces covalentes entre las nanoestructuras de carbono adyacentes en los puntos de contacto. Esta unión química imparte propiedades físicas mejoradas a los objetos de carbono sólido resultantes, que incluyen una resistencia, conductividad térmica y conductividad eléctrica inusuales, en comparación con el material antes de la sinterización.

Como se utiliza en el presente documento, el término “carbono nanoestructurado” significa una partícula o pluralidad de partículas de carbono sustancialmente puro con al menos una dimensión característica de entre 1 nanómetro y 1 micrómetro. El carbono nanoestructurado incluye buckminsterfullerenos, nanotubos de carbono (por ejemplo, nanotubos de carbono de pared simple, nanotubos de carbono de paredes múltiples), nanodiamantes, grafeno, nanofibras, carbonos amorfos (unidos tanto en sp^2 como en sp^3) y otros conocidos en la técnica.

Como se utiliza en el presente documento, el término “nanotubo de carbono” o “CNT” significa e incluye material que tiene átomos de carbono dispuestos en una estructura hueca (por ejemplo, una estructura cilíndrica) con una longitud mayor que un diámetro radial. Los CNT pueden tener muchas morfologías diferentes, que incluyen los CNT de paredes múltiples, los CNT de pocas paredes o los CNT de pared simple, dependiendo del número de capas en las paredes de los tubos. Los nanotubos de carbono son miembros de la familia estructural del fullereno.

Como se utiliza en el presente documento, el término “en bruto” significa e incluye un material que no ha sido expuesto a una funcionalización o modificación química. El carbono nanoestructurado en bruto puede haber sido procesado para eliminar materiales residuales (por ejemplo, catalizadores), pero no se ha sometido a un tratamiento para unir química o físicamente los átomos de carbono entre sí (por ejemplo, enlace covalente C-C), ni a otras fracciones, como el flúor.

Como se utiliza en el presente documento, los términos “pasta” y “arcilla” significan e incluyen una mezcla de carbono nanoestructurado en bruto y al menos un fluido con la mezcla completamente mezclada hasta un estado homogéneo o casi homogéneo. Dichas mezclas incluyen cualquier aglutinante fluido o líquido que pueda ser deseable para mejorar el manejo y la formación del carbono nanoestructurado en objetos verdes. El fluido puede incluir una o más moléculas o constituyentes que contienen carbono. Tras la pirólisis o carbonización, al menos algunos átomos de carbono de las moléculas o constituyentes que contienen carbono pueden participar en la unión covalente hacia o entre el carbono nanoestructurado que comprende el objeto sinterizado. La pasta o arcilla se puede preparar en un amplio rango de viscosidades desde un líquido vertible hasta una masa muy viscosa.

Como se utiliza en el presente documento, el término “verde” u “objeto verde” significa e incluye cualquier objeto que contenga carbono nanoestructurado que no haya sido sinterizado. Los objetos verdes incluyen tanto objetos formados por carbono nanoestructurado en bruto como pastas o arcillas que contienen carbono nanoestructurado. Los objetos verdes no son generalmente artículos finales de fabricación, sino que se encuentran en etapas de procesamiento intermedios a medida que el carbono nanoestructurado se transforma en un objeto sinterizado.

Como se utiliza en el presente documento, el término “objeto sinterizado” significa un artículo de fabricación que consiste en una masa de múltiples partículas de carbono nanoestructuradas en el que al menos algunas de las partículas de carbono nanoestructuradas que comprenden la masa tienen enlaces químicos covalentes con las partículas de carbono nanoestructuradas adyacentes.

Como se utiliza en el presente documento, el término “sinterizar” significa e incluye el recocido de carbono nanoestructurado a temperaturas y presiones suficientes para inducir una unión química o física, por lo que se forma una estructura eléctricamente conductora integral entre dos o más carbonos nanoestructurados adyacentes. Por ejemplo, el carbono nanoestructurado puede formar enlaces covalentes carbono-carbono. La unión se produce entre al menos parte del carbono nanoestructurado adyacente entre al menos algunos de sus puntos de contacto.

Como se utiliza en el presente documento, el término “catalizador residual” significa e incluye cualquier elemento que no sea de carbono asociado con el carbono nanoestructurado. Dichos elementos que no son de carbono pueden incluir una nanopartícula de un catalizador metálico en una punta de crecimiento del carbono nanoestructurado y átomos de metal o grupos de átomos que no son de carbono distribuidos aleatoriamente o de otro modo por todo y sobre las superficies del carbono nanoestructurado.

Los CNT se pueden crear a través de cualquier método conocido en la técnica, que incluye la descarga de arco, la ablación con láser, la pirólisis de hidrocarburos, la reacción de Boudouard, la reacción de Bosch y las reacciones de reducción de óxido de carbono relacionadas, y métodos de química húmeda (por ejemplo, la reacción de Diels-Alder). Por ejemplo, la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2012/0034150 A1 describe la conversión catalítica de óxidos de carbono en productos de carbono sólidos, que incluyen los nanotubos de carbono. Los métodos descritos en el presente documento son aplicables a los CNT, independientemente del método de fabricación o síntesis. En algunas realizaciones, los CNT se utilizan en los métodos descritos en el presente documento sin purificación o funcionalización posterior. Por ejemplo, los nanotubos formados por la reacción de Bosch ($CO_2 + 2 H_2$

$\leftrightarrow \text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$) se pueden comprimir sin eliminar el material catalizador de las puntas de crecimiento en los CNT y sin proporcionar ligandos reactivos sobre los CNT. En otras realizaciones, el material catalizador se puede eliminar de los CNT antes de la compresión, y los CNT utilizados pueden estar sustancialmente libres de elementos distintos del carbono.

Los CNT se presentan como nanotubos de carbono de pared única y de paredes múltiples de varios diámetros que varían desde unos pocos nanómetros hasta 100 nanómetros de diámetro o más. Los CNT tienen una amplia variedad de longitudes y morfologías, y se pueden presentar, por ejemplo, como “bosques” sustancialmente paralelos, masas enredadas al azar o “almohadas” de aglomeraciones estructuradas. Los CNT también pueden formar o combinarse para formar mezclas de CNT con diversas combinaciones y distribuciones de las características anteriores (número de paredes, diámetros, longitudes, morfología, orientación, etc.). Varias mezclas, cuando se combinan y utilizan para formar los productos de carbono sólido descritos en el presente documento, pueden dar como resultado productos con propiedades diseñadas por ingeniería específicamente. Por ejemplo, el tamaño medio de los huecos de los espacios intersticiales entre los CNT en los objetos sinterizados es normalmente aproximadamente proporcional a los diámetros característicos de los CNT utilizados en la formación de los objetos sinterizados. El tamaño medio del hueco influye en la porosidad y densidad generales de los objetos sinterizados.

Varias características y configuraciones de CNT se ilustran en las FIG. 1 a 4. La FIG. 1 muestra un CNT 100 de pared simple, en el que los átomos 102 de carbono se conectan juntos en la conformación de un solo cilindro. Los átomos 102 de carbono se unen covalentemente en una rejilla hexagonal y, por tanto, forman un CNT 100 que aparece como una única capa de grafito enrollada en forma de tubo. El CNT 100 se puede conceptualizar como una hoja de grafito enrollada que tiene un patrón de rejilla orientado de modo que los átomos 102 de carbono se muevan en espiral en varios ángulos con respecto al eje del CNT 100. El ángulo se denomina “quiralidad” y las formas con nombres comunes incluyen sillón y zigzag, como se describe en Mildred S. Dresselhaus & Phaedon Avouris, Introduction to Carbon Materials Research, in CARBON NANOTUBES: SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES, AND APPLICATIONS, 1, 6 (Mildred S. Dresselhaus et al., eds., 2001). Son posibles muchas quiralidades; Los CNT 100 con diferentes quiralidades pueden presentar diferentes propiedades (por ejemplo, los CNT 100 pueden tener propiedades eléctricas semiconductoras o metálicas). Los CNT 100 que tienen un plano especular de simetría se consideran aquirales (es decir, dichos CNT 100 no tienen quiralidad). Los CNT 100 sin un plano especular de simetría se consideran quirales.

Un CNT 100 tiene un diámetro interior relacionado con el número de átomos 102 de carbono en una sección transversal circunferencial. El CNT 100 representado en la FIG. 1 tiene un patrón en zigzag, como se muestra al final del CNT 100. El diámetro también puede afectar las propiedades del CNT 100. Los CNT 100 de pared simple pueden tener muchos diámetros diferentes, tales como desde aproximadamente 1.0 nm (nanómetros) hasta 10 nm o más. Un CNT 100 puede tener una longitud desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 1 μm (micrón), tal como desde aproximadamente 20 nm hasta aproximadamente 500 nm o desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 100 nm. Los CNT 100 tienen normalmente una relación de aspecto (es decir, una relación de la longitud del CNT al diámetro del CNT) de aproximadamente 100: 1 a 1000: 1 o mayor.

Los CNT que tienen más de una pared se denominan CNT de paredes múltiples. La FIG. 2 representa esquemáticamente un CNT 120 de paredes múltiples que tiene múltiples capas 122, 124, 126, 128 de grafito dispuestas generalmente de forma concéntrica alrededor de un eje común. Los nanotubos de carbono de pared doble y triple se describen ocasionalmente como clases distintas; sin embargo, también se pueden considerar como categorías de CNT 120 de paredes múltiples. Los diámetros de los CNT 120 de paredes múltiples pueden variar desde aproximadamente 3 nm hasta más de 100 nm. Los CNT 120 de paredes múltiples que tienen diámetros externos de aproximadamente 40 nm o más se denominan a veces nanofibras de carbono en la técnica.

La FIG. 3 muestra secciones transversales esquemáticas simplificadas de dos formas de CNT 140, 150 de paredes múltiples. En el CNT 140, un CNT 142 de pared simple se mantiene dentro de un CNT 144 de pared simple de mayor diámetro, que a su vez se mantiene dentro de otro CNT 146 de pared simple de mayor diámetro. Este CNT 140 es similar al CNT 120 mostrado en la FIG. 2, pero incluye tres CNT 142, 144, 146 de pared simple en lugar de cuatro. Otra forma de CNT 150 de paredes múltiples se puede conceptualizar como una única hoja 152 de grafito enrollada en espiral.

La FIG. 4 representa esquemáticamente un CNT 180 de pared simple con un nanobud 182 adjunto. El nanobud 182 tiene una estructura similar a un buckminsterfullereno esférico (“buckyball”) y se une al CNT 180 de pared simple mediante enlaces carbono-carbono. Como sugiere la estructura mostrada en la FIG. 4, se pueden realizar modificaciones en la pared de un CNT 180 de pared simple o en la pared exterior de un CNT de paredes múltiples. En el punto de unión entre el nanobud 182 y el CNT 180, los dobles enlaces de carbono se pueden romper y dar como resultado “orificios” en la pared del CNT 180.

Los sitios de defectos, tales como los orificios descritos junto con la descripción de la FIG. 4 anterior, puede ocurrir a través de muchos mecanismos diferentes. La presencia de sitios de defectos puede afectar las propiedades mecánicas y eléctricas del carbono nanoestructurado. En los CNT de pared simple, estos sitios de defectos pueden introducir una debilidad relativa en comparación con los CNT cilíndricos no modificados. En los CNT de paredes múltiples, la pared exterior puede verse afectada por dichos defectos, pero las paredes interiores pueden permanecer intactas.

El carbono nanoestructurado a menudo tiene al menos algo de catalizador residual que en al menos algunas realizaciones se puede eliminar antes del procesamiento. Por ejemplo, los CNT se forman normalmente de tal manera que se incrusta una nanopartícula de catalizador en la punta de crecimiento del CNT. Este catalizador puede dejarse en su lugar o eliminarse mediante un lavado suave (por ejemplo, mediante un lavado ácido) u oxidación seguido de un lavado suave (por ejemplo, mediante un lavado ácido) o cualquiera de las otras técnicas conocidas en la materia. Sin estar limitado a una teoría particular, se considera que, si el catalizador se deja en su lugar, los átomos del catalizador se movilizan durante el proceso de sinterización y pueden migrar a la superficie o dentro de los poros de los nanotubos de carbono. Este proceso puede dispersar los átomos del catalizador de forma aleatoria, uniforme o de otro modo por toda la masa del objeto sinterizado y puede tener una influencia significativa en las propiedades del objeto sinterizado. Por ejemplo, el material catalizador puede afectar la conductividad eléctrica o la capacidad de catalizar otras reacciones químicas.

El carbono nanoestructurado, incluidos los CNT, se puede utilizar en los procesos del presente documento, se puede utilizar en forma bruta, sin funcionalización u otra preparación. El carbono nanoestructurado puede formar enlaces químicos o físicos durante la sinterización sin la ayuda de un ligando o compuesto funcionalizante. En algunas realizaciones, los CNT no están fluorados.

Los CNT utilizados en los procesos del presente documento pueden ser CNT de pared simple, CNT de pared múltiple o combinaciones de los mismos, que incluyen combinaciones de CNT de tamaño bimodal, mezclas de CNT de pared simple y de pared múltiple, mezclas de varios tamaños de CNT de pared simple, mezclas de varios tamaños de CNT de pared múltiple, etc.

Las pastas y arcillas de carbono nanoestructurado pueden estar en formas tales como un compuesto moldeado en hoja, un compuesto moldeado a presión o un líquido vertible. Los CNT se pueden disponer dentro de una prensa o cualquier otro dispositivo estructurado y configurado para proporcionar presión al material. La prensa u otro dispositivo puede incluir un troquel de extrusión, un molde, una cavidad, etc.

Por ejemplo, en la prensa 200 mostrada en la FIG. 5, el carbono 202 nanoestructurado se puede colocar en una tolva 204 configurada para cargar material a través de un troquel 206 de extrusión. La prensa 200 incluye un barril 208 de extrusión con un mecanismo 210 de tornillo conectado a un motor 212 de accionamiento para transportar el carbono 202 nanoestructurado a través del barril 208 extrusión al troquel 206 de extrusión. El barril 208 de extrusión puede incluir opcionalmente medios para calentar el carbono 202 nanoestructurado cuando el carbono 202 nanoestructurado pasa a través del barril 208 de extrusión. El troquel 206 de extrusión tiene una abertura con una conformación correspondiente a la conformación de sección transversal de una parte que se va a formar en la prensa 200. Los troqueles 206 de extrusión pueden ser intercambiables, dependiendo de la conformación de los objetos deseados. Se muestran algunas conformaciones posibles de los troqueles 206a, 206b, 206c de extrusión. Por ejemplo, el troquel 206 de extrusión puede tener una abertura con forma de círculo (206a), un polígono regular (206b), un cuadrado (206c), un polígono irregular, un rectángulo, etc. Los troqueles 206 de extrusión se pueden estructurar para crear objetos de CNT extrudidos de una variedad de conformaciones y tamaños: simétricos o asimétricos, de pequeños a grandes. El carbono 202 nanoestructurado se puede mezclar opcionalmente con otro material antes o dentro de la prensa 200.

En algunas realizaciones y como se muestra en la prensa 220 de la FIG. 6, el carbono 202 nanoestructurado se coloca en una tolva 224 configurada para cargar material a un molde 226. La prensa 220 incluye un barril 228 con un mecanismo 230 de tornillo conectado a un motor 232 de accionamiento para transportar el carbono 202 nanoestructurado a través del barril 228 para el molde 226. El barril 228 puede incluir opcionalmente medios para calentar el carbono 202 nanoestructurado cuando el carbono 202 nanoestructurado pasa a través del barril 228. El molde 226 tiene una abertura con una conformación interior correspondiente a la conformación exterior de una pieza a formar en la prensa 220. Los moldes 226 pueden ser intercambiables, dependiendo de la forma de los objetos deseados. Se muestran algunas conformaciones posibles de los moldes 226a y 226b. Por ejemplo, el molde 226 puede tener conformación de varilla o barra. El carbono 202 nanoestructurado se puede mezclar opcionalmente con otro material para formar una pasta o arcilla antes o dentro de la prensa 200 para mejorar la fluidez, la liberación del molde u otras propiedades del proceso. Dichos materiales se pueden eliminar posteriormente por medios adecuados tales como grabado, pirólisis, evaporación, etc. El objeto sinterizado resultante puede estar sustancialmente libre del material adicional y puede incluir esencialmente carbono y, en algunas realizaciones, material catalizador residual.

En otras realizaciones y como se muestra en la prensa 240 de la FIG. 7, el carbono 202 nanoestructurado se coloca en un cuerpo 244 que tiene una conformación interior que define el exterior de un producto que se va a formar. El carbono 202 nanoestructurado se puede colocar entre dos pistones 246, 248 rodeados por el cuerpo 244. El cuerpo 244 tiene paredes 250 que definen una cavidad interior y configuradas para permitir que los pistones 246, 248 se deslicen libremente. En otras realizaciones, se puede configurar un solo pistón para presionar los CNT contra un cuerpo.

En una realización como se muestra en la prensa 260 de la FIG. 8, el carbono 202 nanoestructurado se coloca dentro de una porción 262 de molde que tiene una o más superficies correspondientes a la conformación de un producto que

se va a formar. Una o más porciones 264 de molde adicionales se configuran para presionar el carbono 202 nanoestructurado contra la porción 262 de molde, cuando se presionan por los pistones 266, 268, como se muestra en la FIG. 9. Juntas, las porciones 262, 264 de molde definen la conformación del producto que se va a formar.

Se aplica presión a los CNT para formarlos en un cuerpo “verde” cohesivo. Por ejemplo, los mecanismos 210, 230 de tornillo mostrados en las FIG. 5 y 6 aplican presión al carbono 202 nanoestructurado cuando el carbono 202 nanoestructurado pasa a través de las prensas 200, 220. La extrusión a través de un troquel 206 como se muestra en la FIG. 5 puede ser continuo (teóricamente produciendo un producto infinitamente largo) o semicontinuo (produciendo muchas piezas discretas). Los cables producidos al presionar los CNT a través de una matriz 206 pueden tener conexiones eléctricas continuas a lo largo de su longitud. El moldeado, como en la prensa 220 mostrada en la FIG. 6, es el proceso de fabricación al conformar la materia prima flexible (por ejemplo, carbono 202 nanoestructurado) utilizando un patrón rígido (el molde 226). El carbono 202 nanoestructurado adopta la forma del molde.

Los pistones 266, 268 mostrados en las FIG. 8 y 9 se presionan hacia el carbono 202 nanoestructurado, formando el carbono 202 nanoestructurado en un objeto 270 verde. El objeto 270 verde resultante formado se puede mantener unido por fuerzas relativamente débiles, de modo que el objeto 270 verde se puede conformar más fácilmente (por ejemplo, mecanizado, perforado, etc.), pero aún conserva su conformación cuando se manipula. Las partículas de carbono nanoestructuradas que componen el objeto 270 verde pueden estar en contacto físico con una o más de otras partículas de carbono o mantenerse juntas por los materiales utilizados en la formación de la pasta o arcilla.

En algunas realizaciones, se aplica calor a objetos verdes para conectar las partículas de carbono nanoestructuradas juntas en un cuerpo más cohesivo en el que al menos algunas de las partículas de carbono nanoestructuradas adyacentes forman enlaces químicos entre sí. Por ejemplo, el objeto verde se puede calentar a una tasa de calentamiento desde aproximadamente 1 °C/min hasta aproximadamente 50 °C/min hasta una temperatura de sinterización preseleccionada, tal como al menos 1,500 °C, 1,800 °C, 2,100 °C, 2,400 °C, 2,500 °C, 2,700 °C o incluso justo por debajo de la temperatura de sublimación del carbono (aproximadamente 3600 °C). El calentamiento por encima de aproximadamente 400 °C en aire u otra atmósfera que contenga oxígeno puede resultar en al menos algo de oxidación del carbono nanoestructurado (por ejemplo, quema o conversión del carbono sólido en CO y CO₂). Por esta razón, la sinterización se realiza normalmente en una atmósfera inerte o al vacío.

La presión también se puede aplicar al mismo tiempo, antes o después de que se aplica calor. Por ejemplo, los objetos verdes se pueden presionar a una presión desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 1000 MPa, tal como a aproximadamente 30 MPa, aproximadamente 60 MPa, aproximadamente 250 MPa, aproximadamente 500 MPa o aproximadamente 750 MPa. Los objetos verdes se pueden someter a un ambiente inerte calentado, tal como helio o argón, en un horno de recocido.

En ciertas realizaciones, los objetos verdes se sinterizan para conectar el carbono nanoestructurado en un cuerpo más cohesivo (es decir, un “cuerpo sinterizado”). La sinterización (es decir, sometiéndolos a calor en un entorno libre de oxígeno) crea enlaces entre el carbono nanoestructurado en los puntos de contacto. La sinterización se produce normalmente en un entorno no oxidante, tal como un vacío o una atmósfera inerte, de modo que los nanotubos de carbono no se oxidan durante la sinterización. La sinterización de carbono nanoestructurado para inducir la unión química en las superficies de contacto puede mejorar las propiedades deseables del material, como fuerza, tenacidad, resistencia al impacto, conductividad eléctrica o conductividad térmica en el producto de estructura sólida en comparación con el material verde. El carbono nanoestructurado también se puede sinterizar en presencia de constituyentes adicionales, tales como metales o cerámicas para formar estructuras compuestas, lubricantes para ayudar al procesamiento o aglutinantes (por ejemplo, agua, etanol, alcohol polivinílico, carbón, brea de alquitrán, etc.). Los materiales se pueden introducir como polvos, virutas, líquidos, etc. Los metales adecuados pueden incluir, por ejemplo, hierro, aluminio, titanio, antimonio, metales Babbitt, etc. Las cerámicas adecuadas pueden incluir materiales tales como óxidos (por ejemplo, alúmina, berilio, ceria, circonia, etc.), carburos, boruro, nitruros, siliciuros, etc. En realizaciones en las que están presentes materiales distintos del carbono nanoestructurado, se produce la unión entre al menos algo del carbono nanoestructurado y los materiales adicionales pueden quedar bloqueados en una matriz de CNT.

El carbono nanoestructurado en el objeto sinterizado tiene enlaces químicos que se conectan entre sí. Los enlaces químicos, que generalmente son más fuertes que los enlaces físicos, imparten propiedades diferentes sobre la colección de carbono nanoestructurado que los enlaces físicos. Es decir, el objeto sinterizado puede tener mayor fuerza, conductividad térmica, conductividad eléctrica u otras propiedades que el objeto verde a partir del cual se formó. Los enlaces químicos también pueden proporcionar contacto eléctrico entre el carbono nanoestructurado adyacente, permitiendo que los electrones fluyan dentro del cuerpo sinterizado.

Cuando los CNT de pared simple se unen a los CNT de pared simple adyacentes, se pueden formar orificios o espacios en la superficie de los CNT a medida que se rompen algunos de los enlaces carbono-carbono, modificando de esta manera las propiedades mecánicas y eléctricas de los CNT de pared simple. Sin embargo, los CNT de pared simple sinterizados todavía pueden superar normalmente a los CNT de pared simple no sinterizados en propiedades tales como fuerza, tenacidad, resistencia al impacto, conductividad eléctrica y conductividad térmica. Con los CNT de paredes múltiples, normalmente solo se modifica la pared del tubo exterior; las paredes internas permanecen intactas.

Por tanto, el uso de CNT de paredes múltiples y de tamaño bimodal en, por ejemplo, procesos de extrusión y moldeo, puede producir estructuras sólidas con propiedades que, en muchos aspectos, superan las limitaciones prácticas de los CNT de pared simple. En algunas realizaciones, la sinterización puede provocar la formación de enlaces químicos entre una pared interior y una pared exterior de un CNT de paredes múltiples.

La sinterización parece provocar la formación de enlaces químicos o físicos, tales como enlaces covalentes, entre las paredes de los CNT adyacentes en sus puntos de contacto. Es decir, cualquier CNT dado se puede "entrecruzar" con un CNT adyacente en el punto físico de contacto de los dos CNT. Cualquier CNT dado que se haya sometido a sinterización se puede unir a muchos otros CNT (CNT de pared simple, CNT de pared múltiple o ambos). Esto aumenta la fuerza de la estructura resultante porque los CNT no se deslizan ni se deslizan en los puntos de unión, y aumenta la conductividad eléctrica y térmica al proporcionar una ruta para que fluyan los electrones y el calor. Si algunos CNT están en contacto con al menos dos CNT adyacentes, una red continua de CNT puede tener una alta conductividad eléctrica y térmica. Es decir, los CNT en contacto entre sí en un cuerpo cohesivo pueden proporcionar una ruta eléctrica y térmica entre al menos dos puntos sobre superficies opuestas del cuerpo. Los CNT no sinterizados tienden a deslizarse entre sí y carecen de los enlaces químicos que promueven la conductividad eléctrica y térmica. Debido a que la unión provocada por la sinterización puede ocurrir en numerosos sitios en una masa de CNT, el cuerpo sinterizado tiene una fuerza, tenacidad, resistencia al impacto y conductividad significativamente mayores que las aglomeraciones no sinterizadas de CNT.

La FIG. 10 representa esquemáticamente la estructura entrecruzada de dos CNT 280, 282 unidos producidos mediante un proceso de sinterización. Cuando se sinterizan, los CNT 280, 282 se unen en sus puntos 284 de contacto. Los CNT pueden formar enlaces con algunos o todos los demás CNT con los que están en contacto durante la sinterización. Debido a la formación de capas internas en un CNT de paredes múltiples, es probable que se produzca una unión entre las paredes individuales del CNT de paredes múltiples bajo condiciones de sinterización. Sin embargo, esta unión aún no se ha confirmado en las pruebas. El calentamiento y la presurización opcional de los CNT en un proceso de sinterización se mantienen hasta que se alcanza el nivel deseado de entrecruzamiento. Los CNT sinterizados se enfrían luego a una temperatura a la que los CNT no reaccionan espontáneamente con el oxígeno. A partir de entonces, la mezcla puede exponerse al aire para su posterior procesamiento, almacenamiento, empaque, envío, venta, etc.

En otra realización, una mezcla de CNT se calienta en un entorno reactivo (por ejemplo, en presencia de oxígeno, hidrógeno, un hidrocarburo y/u otro material). En esta realización, el calor y la presión se mantienen según sea necesario hasta que los reactivos en el entorno reactivo hayan reaccionado entre sí o con los CNT. Luego se enfría el producto. En dicho proceso, los reactivos pueden formar orificios o poros adicionales en los CNT, aumentando el área de superficie específica del cuerpo sinterizado. Alternativamente, los reactivos pueden depositar materiales sobre la superficie de los CNT sin afectar la estructura de CNT subyacente.

En aún otra realización más, la mezcla de CNT se calienta y sinteriza inicialmente en un entorno no reactivo (por ejemplo, al vacío, en presencia de helio o en presencia de argón). Después de la sinterización, el calor y la presión se cambian a las condiciones de reacción adecuadas y los reactivos se agregan al entorno. Dichos reactivos pueden incluir una variedad de metales (como líquido o vapor), carbonilos metálicos, silano o hidrocarburos. La reacción de los reactivos entre sí o con el carbono del CNT puede llenar algunos o todos los intersticios de la rejilla del CNT con productos de las reacciones. Dicho procesamiento con reactivos adicionales se puede realizar en algunos casos durante la sinterización, pero también se puede realizar por separado. El calor y la presión se mantienen hasta que se produce el nivel de reacción deseado (tanto entrecruzamiento dentro de los CNT como la reacción entre los CNT y el reactivo). Luego, la mezcla reaccionada se enfría y se retira del entorno de reacción para su posterior procesamiento, almacenamiento, empaque, envío, venta, etc.

La Figura 11 representa esquemáticamente una masa 300 de CNT 302 unidos. Los CNT 302 se unen mediante sinterización con otros CNT 302 (CNT de paredes múltiples o de pared simple) a través de puntos 304 de contacto mutuo, uniendo el agregado en una estructura altamente entrecruzada. La unión resultante puede crear un material de considerable fuerza, tenacidad, resistencia al impacto y conductividad eléctrica y térmica.

Durante el proceso de sinterización, el objeto verde puede contraerse, lo que corresponde a una disminución en el tamaño de los huecos entre los CNT. Sin embargo, el cuerpo sinterizado puede permanecer poroso debido a la porosidad de los CNT (es decir, orificios en el centro de los CNT) y debido a los huecos entre los CNT. El cuerpo sinterizado puede tener poros o huecos que tengan una dimensión mínima media de menos de aproximadamente 1 μm , menos de aproximadamente 500 nm, menos de aproximadamente 100 nm, menos de aproximadamente 50 nm o incluso menos de aproximadamente 10 nm. Es decir, los huecos pueden tener dos o más dimensiones (por ejemplo, una longitud, una anchura y una altura, cada una perpendicular a las demás, o un diámetro y una longitud), medidas en diferentes direcciones. Los huecos no necesitan conformarse regularmente. La "dimensión mínima" se define como el mínimo de las dos o más dimensiones de un solo hueco. La "dimensión mínima mediana" se define como la mediana de estas dimensiones mínimas para un grupo de huecos (por ejemplo, huecos visibles con aumento en una sección transversal del cuerpo).

Un cuerpo sinterizado como se describe en el presente documento puede tener un área superficial específica alta, debido a los huecos entre los CNT y dentro de los CNT (es decir, porque los CNT son huecos). Por ejemplo, un cuerpo sinterizado puede tener una superficie específica de al menos aproximadamente 100 m²/g, al menos aproximadamente 500 m²/g, al menos aproximadamente 750 m²/g, al menos aproximadamente 900 m²/g, o incluso al menos aproximadamente 1000 m²/g. el área de superficie específica se puede controlar mediante los diámetros característicos o la mezcla de diámetros de los CNT utilizados en la formación del cuerpo. Por ejemplo, los CNT de pared simple de diámetro pequeño tienen áreas de superficie específicas de hasta aproximadamente 3000 m²/g, mientras que los CNT de paredes múltiples de diámetro grande tienen áreas de superficie específicas de aproximadamente 100 m²/g.

Un cuerpo sinterizado elaborado de CNT puede tener una alta conductividad eléctrica. Por ejemplo, un cuerpo sinterizado puede tener una conductividad eléctrica de al menos aproximadamente 1 x 10⁵ S/m (Siemens por metro), al menos aproximadamente 1 x 10⁶ S/m, al menos aproximadamente 1 x 10⁷ S/m, o incluso a al menos alrededor de 1 x 10⁸ S/m. La conductividad eléctrica se puede controlar al seleccionar los tipos de CNT utilizados para formar el cuerpo, la quiralidad de los CNT, las condiciones de sinterización y la cantidad de enlaces resultantes en el objeto sinterizado. Por ejemplo, los CNT de pared simple con quiralidad metálica tienen una conductividad eléctrica mucho más alta que los CNT de paredes múltiples. Como ejemplo adicional, un aumento en el número de enlaces parece correlacionarse con un aumento en la conductividad.

Un objeto sinterizado también puede tener una alta conductividad térmica. Por ejemplo, un cuerpo sinterizado puede tener una conductividad térmica de al menos aproximadamente 400 W/mK (vatios por metro por Kelvin), al menos aproximadamente 1000 W/mK, al menos aproximadamente 2000 W/mK, o incluso al menos aproximadamente 4000 W/mK. La conductividad térmica del objeto sinterizado resultante se puede controlar al seleccionar los tipos de CNT utilizados, la quiralidad de los CNT utilizados y los métodos de procesamiento y sinterización. Por ejemplo, los CNT de pared simple con quiralidad metálica tienen una conductividad térmica mucho más alta que los CNT de paredes múltiples grandes.

Alternativamente, los CNT se pueden prensar después del proceso de sinterización mediante, por ejemplo, extrusión o moldeo como se describió anteriormente con respecto a las FIG. 5 a 9. En algunas realizaciones, el proceso de sinterización puede ser parte de la formación del objeto deseado. Por ejemplo, una sección del barril de extrusión puede calentar los CNT a la temperatura de sinterización en una atmósfera inerte durante un período de tiempo apropiado para provocar la sinterización. Dicho calentamiento puede ser, por ejemplo, calentamiento por inducción o calentamiento por arco de plasma. Por tanto, los objetos sinterizados se pueden extrudir continuamente.

El carbono nanoestructurado se puede mezclar opcionalmente con otro material, tal como un metal, una cerámica o un vidrio. El material resultante se puede presionar o pasar a través de un troquel bajo calor o frío extremos. El material, forzado a una conformación determinada, se mantiene en su lugar durante un período de tiempo y a temperaturas y presiones de sinterización, y luego se devuelve a las condiciones atmosféricas normales. Los productos pueden ser continuos, tales como cables, o pueden ser piezas discretas, tales como barras, varillas, etc. El moldeo de CNT normalmente implica utilizar el material CNT en forma concentrada (es decir, con impurezas mínimas) o en la formación de una pasta o arcilla de compuesto moldeable, con otro material, como un metal. El material moldeable se coloca o se vierte en un molde rígido, se mantiene a una temperatura y presión particulares y luego se enfría de nuevo a las condiciones atmosféricas normales.

En algunas realizaciones, se puede emplear un método de fabricación incremental en el que se coloca carbono nanoestructurado (comprimido o no) en un entorno no reactivo, tal como en un autoclave de gas inerte. Los carbonos nanoestructurados se sinterizan para formar enlaces entre los carbonos nanoestructurados en la capa superficial y los carbonos nanoestructurados en una capa subyacente. Por ejemplo, un láser puede irradiar una porción de los carbonos nanoestructurados en un patrón. Los carbonos nanoestructurados adicionales se depositan sobre los carbonos nanoestructurados sinterizados y, a su vez, se sinterizan. El proceso de sinterización se repite tantas veces como sea necesario para lograr un grosor seleccionado de carbonos nanoestructurados sinterizados. Los carbonos nanoestructurados sinterizados se enfrían luego a una temperatura por debajo de la cual los carbonos nanoestructurados no reaccionan con el oxígeno u otros gases atmosféricos. Los carbonos nanoestructurados sinterizados se pueden eliminar del entorno no reactivo sin contaminar los carbonos nanoestructurados sinterizados. En algunas realizaciones, los carbonos nanoestructurados sinterizados se enfrían y se eliminan del entorno no reactivo antes del depósito de una porción adicional de carbonos nanoestructurados.

En algunas realizaciones, los objetos sinterizados se tratan adicionalmente mediante electrodeposición o galvanoplastia para rellenar los intersticios de los objetos sinterizados con otro material. Se prepara una solución que tiene materiales que se van a depositar. El solvente de la solución puede ser agua, un solvente orgánico o un solvente inorgánico. El soluto puede incluir un material tal como una sal metálica, una sal orgánica, una sal metalorgánica, etc. Las soluciones de galvanoplastia son conocidas en la técnica y no se describen en detalle en el presente documento. El objeto sinterizado que se va a tratar se pone en contacto con la solución, por ejemplo, sumergiendo el cuerpo en la solución. Se aplica al cuerpo un potencial eléctrico (un voltaje de corriente continua o un voltaje de corriente alterna) para inducir la electrodeposición de uno o más componentes de la solución. La composición, potencial, temperatura y/o presión se mantienen hasta que se deposite una cantidad seleccionada del material sobre el objeto sinterizado.

Luego, el objeto sinterizado se retira de la solución y se enjuaga para eliminar el exceso de solución. La electrodeposición se puede utilizar para alterar las propiedades de los objetos sinterizados (por ejemplo, conductividad eléctrica o térmica).

Los objetos sinterizados formados como se describe en el presente documento incluyen una pluralidad de carbonos nanoestructurados entrecruzados. Los carbonos nanoestructurados definen una pluralidad de huecos, que pueden tener una dimensión mínima media de menos de aproximadamente 1 μm , menos de aproximadamente 500 nm, menos de aproximadamente 100 nm, menos de aproximadamente 50 nm o incluso menos de aproximadamente 10 nm. Una parte o la totalidad del carbono nanoestructurado puede incluir un metal, como una partícula de metal a partir de la cual se formó el carbono nanoestructurado, o un recubrimiento metálico colocado posteriormente sobre el carbono nanoestructurado. Los objetos sinterizados pueden ser miembros eléctricamente conductores, tales como electrodos, cables, contactos, etc. El objeto sinterizado puede incluir otro material disperso en una matriz continua que rodea y en contacto con el carbono nanoestructurado. Los objetos sinterizados pueden tener fuerza, tenacidad, resistencia al impacto y conductividad eléctrica y térmica mejoradas en comparación con los materiales convencionales.

En algunas realizaciones, los objetos sinterizados también incluyen otras morfologías de carbono. Por ejemplo, el grafeno, el grafito y los nanodiamantes se pueden sinterizar para formar una matriz de grafeno y grafito interconectados que retiene los nanodiamantes. Como otro ejemplo, una rejilla de CNT sinterizados puede contener nanodiamantes.

Tanto los objetos sinterizados comprimidos como los objetos sinterizados descritos en el presente documento tienen una amplia variedad de aplicaciones potencialmente útiles. Las propiedades eléctricas de los objetos sinterizados pueden resultar beneficiosas en diversas aplicaciones. Por ejemplo, los objetos sinterizados de CNT pueden tener conductividades elevadas y áreas superficiales específicas elevadas, y pueden utilizarse como electrodos. Los electrodos de alta conductividad se pueden utilizar para producir baterías más eficientes, electrodos de horno de arco eléctrico para aplicaciones metalúrgicas, condensadores, ultracondensadores, dispositivos de conversión de energía, circuitos de ordenador, etc.

Por ejemplo, la FIG. 12 muestra una vista en sección transversal simplificada de un horno 400 de arco eléctrico. En el horno 400 de arco eléctrico, uno o más electrodos 402 incluyen cada uno objetos sinterizados como se describió anteriormente, que tienen una red de CNT comprimidos e interconectados. Las interconexiones en la red pueden aumentar la conductividad eléctrica y térmica de los electrodos 402 y, por lo tanto, los electrodos 402 pueden ser más eficientes en la transferencia de corriente eléctrica y más duraderos que los electrodos convencionales. Los CNT en los electrodos 402 pueden estar en contacto eléctrico con otros CNT, proporcionando una ruta continua para que los electrones viajen dentro de los electrodos 402. Los CNT en los electrodos 402 pueden incluir CNT que tienen propiedades metálicas.

Los electrodos 402 se configuran para conectarse a una fuente 404 eléctrica, tal como mediante cables o conductores 406. Los electrodos 402 se pueden diseñar para suministrar corriente al horno 400 de arco eléctrico.

El horno 400 de arco eléctrico mostrado en la FIG. 12 incluye un cuerpo 408 inferior, que puede ser un cuenco o hogar aislado. El horno 400 de arco eléctrico también incluye una cubierta 410. La fuente 404 eléctrica proporciona un potencial eléctrico a través de los electrodos 402 y al horno 400 de arco eléctrico. La fuente 404 eléctrica puede ser una fuente de corriente alterna o una fuente de corriente continua. El horno 400 de arco eléctrico contiene un material 412 al que se aplicará una corriente eléctrica, como un metal a fundir o purificar. Los electrodos 402 se pueden disponer dentro de las aberturas del horno 400 de arco eléctrico, tal como en la cubierta 410 y el cuerpo 408 inferior. El horno 400 de arco eléctrico se muestra con tres electrodos 402 a través de la cubierta 410 y un electrodo 402 a través de la cubierta inferior. cuerpo 408, pero puede incluir cualquier número y configuración de electrodos 402, tales como uno, dos, tres, cuatro, cinco, etc. En operación, la fuente 404 eléctrica suministra una corriente a los electrodos 402 dentro de las aberturas de la cubierta 410. El arco de corriente cruza un espacio entre estos electrodos 402 y el material 412, que calienta el material 412. La corriente viaja a través de uno o más electrodos 402 a través del cuerpo 408 inferior para completar el circuito de regreso a la fuente 404 eléctrica. El arco calienta el material 412 hasta su punto de fusión o superior, después de lo cual el material 412 o una porción del mismo se puede transferir desde el horno 400 de arco eléctrico para su procesamiento adicional. Los hornos de arco eléctrico se describen con más detalle, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos 5,572,544, publicada el 5 de noviembre de 1996 y titulada "Electric Arc Furnace Post Combustion Method".

En los condensadores se pueden utilizar electrodos que tengan una red de carbono nanoestructurado interconectado y comprimido. Los condensadores contienen al menos dos electrodos separados por un aislante y se utilizan ampliamente en circuitos eléctricos. Los condensadores se pueden utilizar para almacenamiento de energía, acondicionamiento de energía, arrancadores de motor, procesamiento de señales, etc. La FIG. 13 muestra una vista en sección transversal simplificada de un condensador 500 que tiene electrodos 502, 504. Por ejemplo, uno o ambos de los electrodos 502, 504 pueden incluir una red de CNT comprimidos e interconectados, como se describió anteriormente. Los electrodos 502, 504 se separan por un dieléctrico 506. El dieléctrico 506 puede ser un material aislante, tal como un polímero, pero los electrodos 502, 504 se pueden separar alternativamente por aire o vacío. Cuando se aplica un voltaje a través de los conductores 508 a través de los electrodos 502, 504, se desarrolla un campo eléctrico estático a través del dieléctrico 506, lo que hace que se acumule una carga positiva en un electrodo

502 y una carga negativa sobre el otro electrodo 504. La energía se almacena en el campo eléctrico. Los condensadores se describen con más detalle, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos 2,800,616, publicada el 14 de abril de 1954 y titulada "Low Voltage Electrolytic Capacitor".

5 También se pueden utilizar en baterías electrodos que tengan una red de carbono nanoestructurado interconectado y comprimido. La FIG. 14 muestra una vista en sección transversal simplificada de una batería 600 electroquímica (es decir, una celda voltaica). Por ejemplo, en la batería 600, uno o ambos electrodos 602, 604 incluyen una red de CNT comprimidos e interconectados, como se describe anteriormente. Cada uno de los electrodos 602, 604 está en
10 contacto con los electrolitos 606, 608. Los electrolitos 606, 608 están separados por un puente 610 de sal dentro de una caja 612. Cuando una carga 614 (representada esquemáticamente por una resistencia) se conecta a través de los electrodos 602, 604, la corriente fluye a través de la carga 614 a través de los electrodos 602, 604. Las baterías electroquímicas se describen con más detalle, por ejemplo, en la Patente de los 5,187,030, publicada el 16 de febrero de 1991, y titulada "Electrochemical Battery Having High Energy Per Unit Mass".

15 La FIG. 15 muestra una batería 700 nuclear que tiene un sustrato 702 semiconductor con matrices 704 de barrera Schottky y una fuente 706 radiactiva. La fuente 706 radiactiva proporciona radiación alfa, beta y/o gamma de un radioisótopo. La fuente 706 radiactiva tiene un material que incluye al menos un radionúclido, como tritio (hidrógeno-3), berilio-10, carbono-14, silicio-32, fósforo-32, cobalto-60, criptón-85, estroncio-90, cesio-137, prometio-147, americio-241, radio-226, plomo-210, polonio-210, radio-228, actinio-227, torio-228, uranio-234, uranio-235, curio-242,
20 curio-244 y mezclas de los mismos.

Las matrices 704 de barrera Schottky incluyen semiconductores 708 y un recubrimiento 710 metálico sobre al menos una porción de los semiconductores 708. Los semiconductores 708 pueden ser cilindros, placas o tener cualquier otra conformación. Las barreras de Schottky entre el recubrimiento 710 metálico y los semiconductores 708 actúan como
25 diodos para permitir que la corriente fluya principal o completamente en una dirección. Las barreras de Schottky se describen, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos 6,855,593, publicada el 15 de febrero de 2005, y titulada "Trench Schottky Barrier Diode". Por ejemplo, la corriente puede fluir desde los semiconductores 708 hasta el recubrimiento 710 metálico. La batería 700 nuclear incluye terminales 714 a los que se puede conectar una carga. Los terminales 714 pueden ser electrodos que incluyen una red de CNT comprimidos e interconectados, como se describió
30 anteriormente. Uno de los terminales 714 se conecta al sustrato 702 semiconductor, y el otro se conecta al recubrimiento 710 metálico. Un contenedor 716 encierra opcionalmente el sustrato 702, la matriz 704 de barrera de nanofibras Schottky, la fuente 706 radiactiva y/o los terminales 714. Las matrices 704 de barrera Schottky pueden incluir opcionalmente CNT u otras nanofibras (es decir, los cilindros semiconductores 708 pueden ser CNT), y la fuente 706 radiactiva puede estar dispuesta al menos parcialmente dentro de sus intersticios. Las baterías nucleares en las
35 que las matrices 704 de barrera Schottky incluyen nanofibras se describen en la Publicación de Patente de los Estados Unidos. 2014/0021827 A1.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un objeto sinterizado, el método comprende:
 - 5 producir una pasta al mezclar una masa de partículas de carbono nanoestructuradas con al menos un fluido que contiene una fuente de carbono disuelto;
pirolizar la pasta de tal manera que la fuente de carbono disuelto forma carbono sólido dentro de un cuerpo cohesivo de las partículas de carbono nanoestructuradas; y
10 sinterizar el cuerpo cohesivo de las partículas de carbono nanoestructuradas con el carbono sólido a una presión desde aproximadamente 10 MPa hasta aproximadamente 1,000 MPa y formar contactos entre partículas de carbono nanoestructuradas adyacentes y proporcionar una ruta eléctrica entre al menos dos puntos remotos del cuerpo cohesivo.
 - 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que sinterizar el cuerpo cohesivo comprende sinterizar el cuerpo cohesivo en una atmósfera inerte o en un vacío.
 3. El método de la reivindicación 1, en el que la masa de partículas de carbono nanoestructuradas comprende nanotubos de carbono.
 - 20 4. El método de la reivindicación 3, en el que los nanotubos de carbono tienen propiedades metálicas.
 5. El método de la reivindicación 3, en el que los nanotubos de carbono tienen una distribución multimodal de diámetros externos.
 - 25 6. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente formar enlaces covalentes entre al menos algunas de las partículas de carbono nanoestructuradas adyacentes.
 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente disponer una pluralidad de partículas de carbono nanoestructuradas entre troqueles opuestos en una prensa.
 - 30 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente extrudir la pasta a través de un troquel.
 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que producir una pasta comprende mezclar una pluralidad de partículas de carbono nanoestructuradas no fluoradas con el al menos un fluido.
 - 35 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente seleccionar las partículas de carbono nanoestructuradas para comprender una mezcla de nanotubos de carbono, en el que la mezcla de nanotubos de carbono comprende:
40 nanotubos de carbono de paredes múltiples o nanofibras de carbono con diámetros mayores de 30 nm; y;
nanotubos de carbono de pared simple, pared doble o pared triple con diámetros menores de 20 nm.

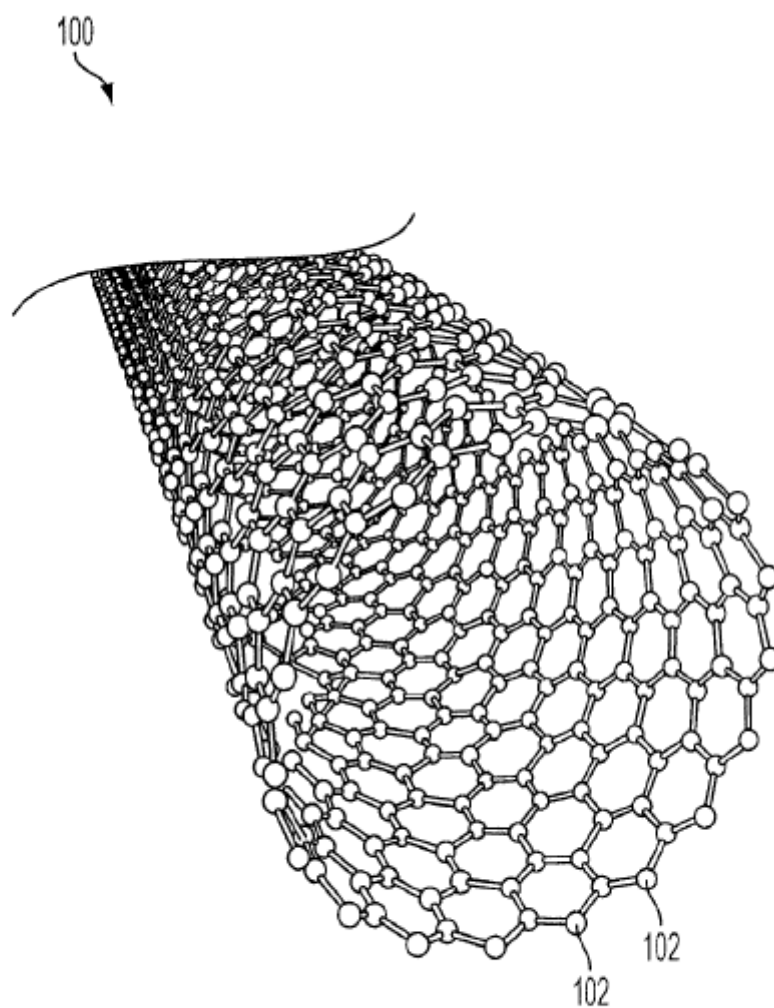


FIG. 1

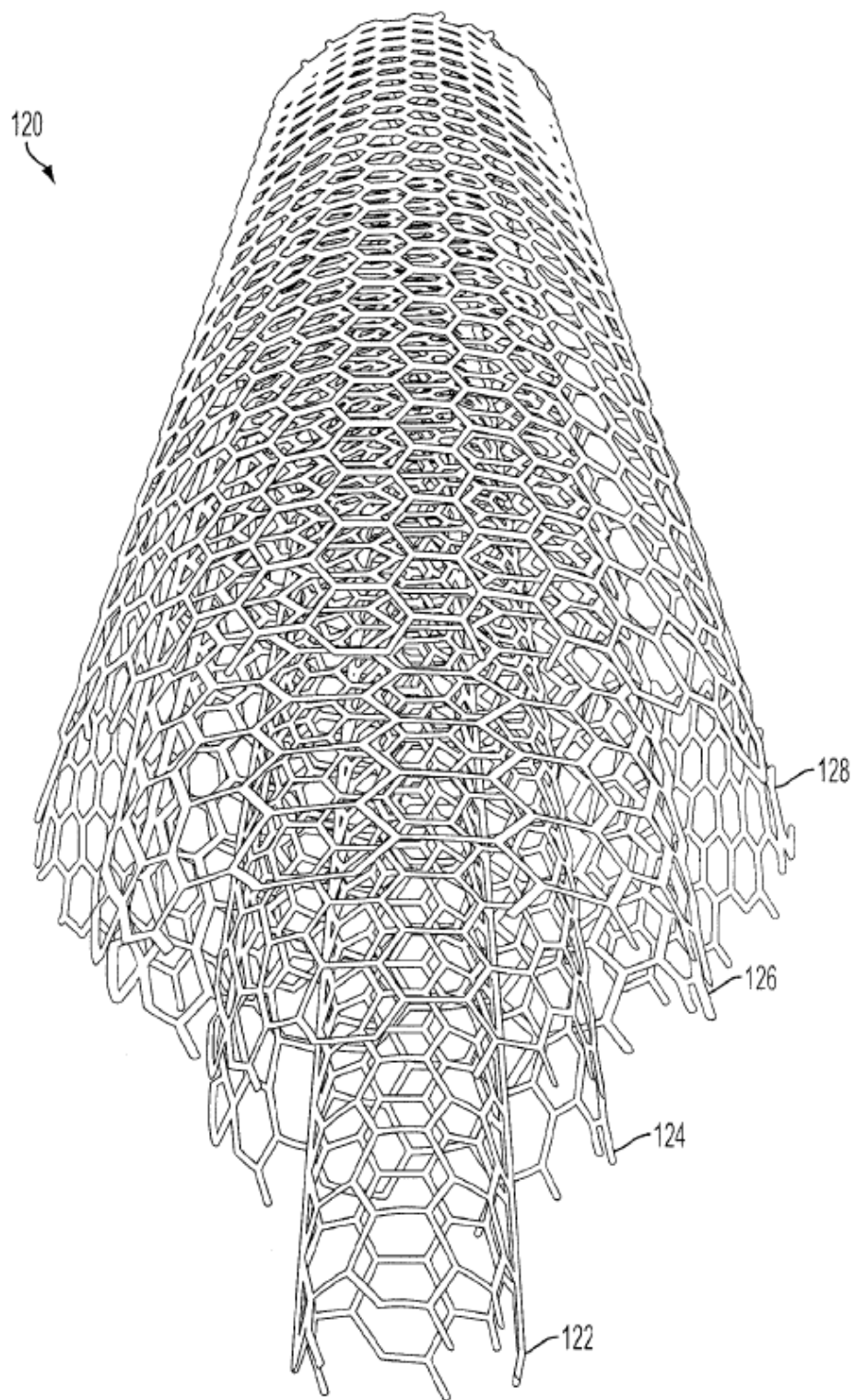


FIG. 2

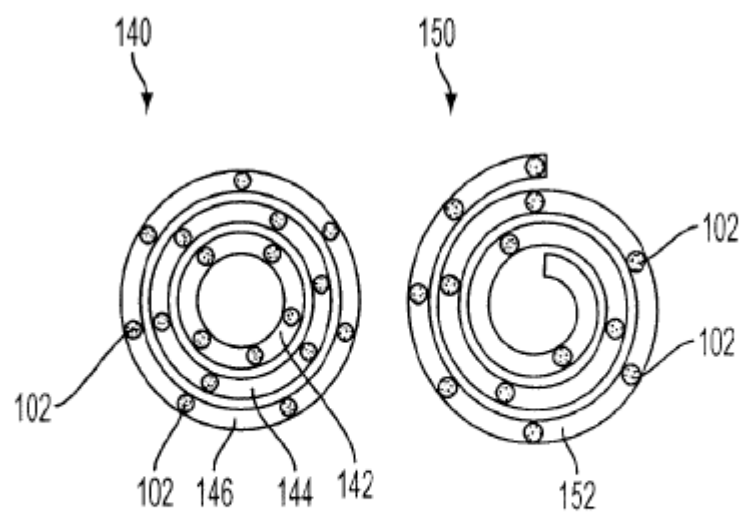


FIG. 3

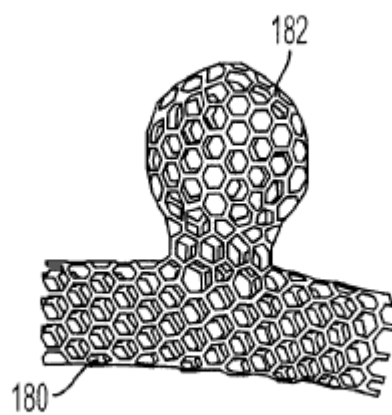


FIG. 4

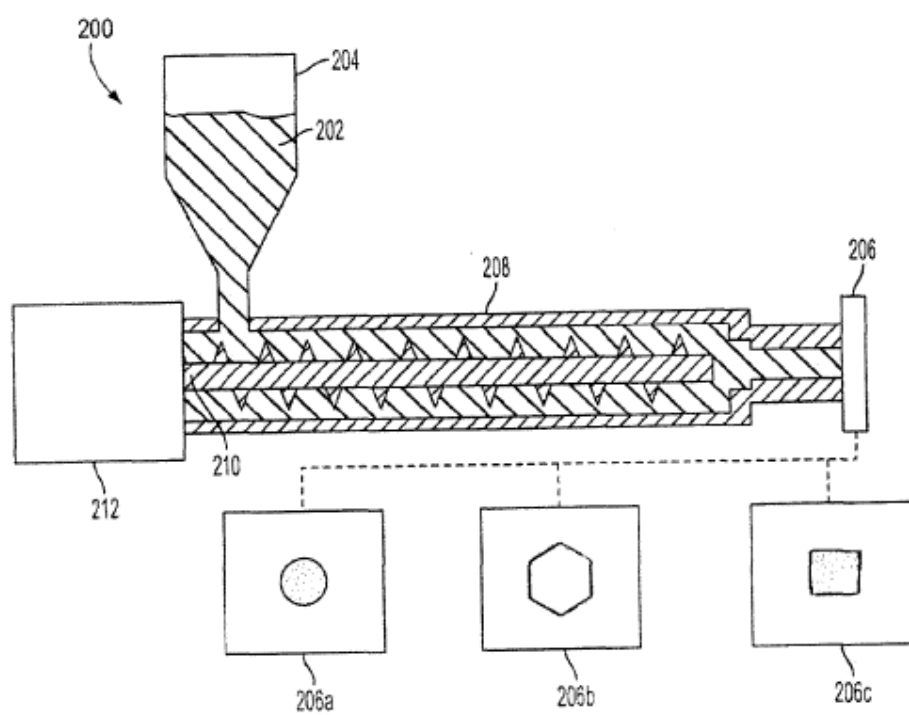


FIG. 5

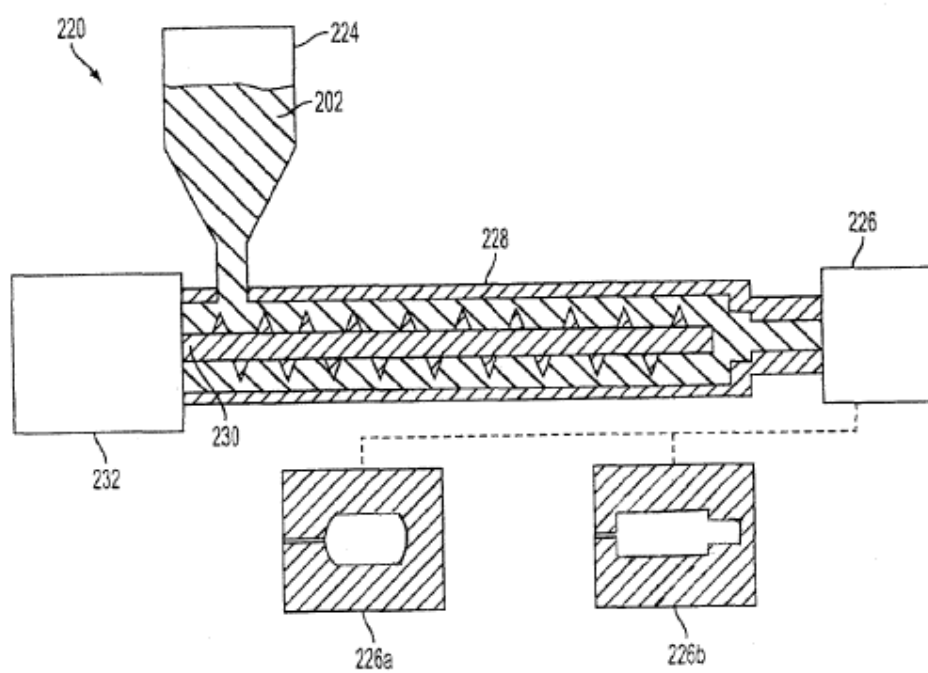


FIG. 6

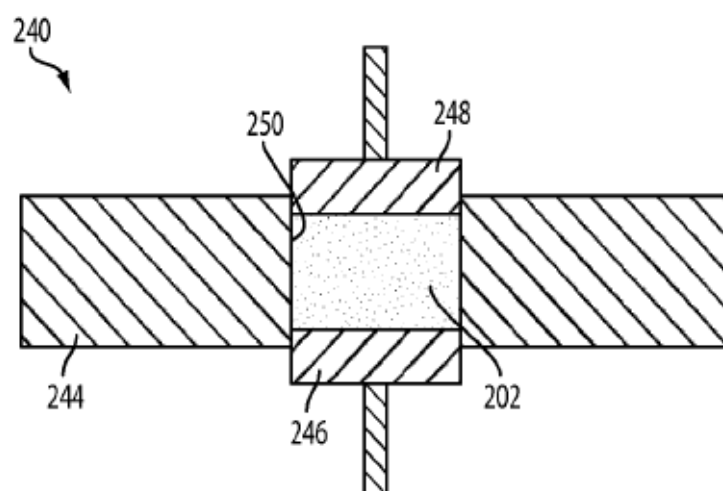


FIG. 7

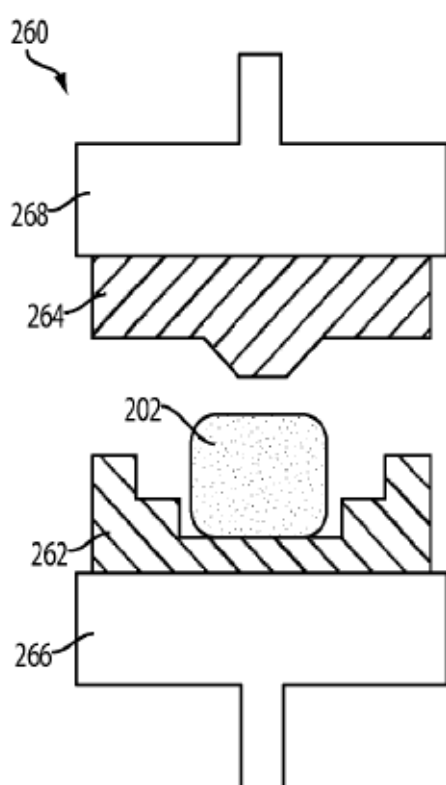


FIG. 8

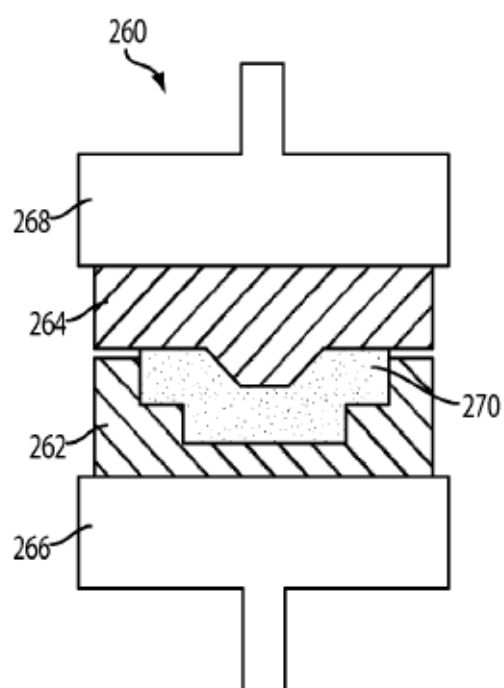


FIG. 9

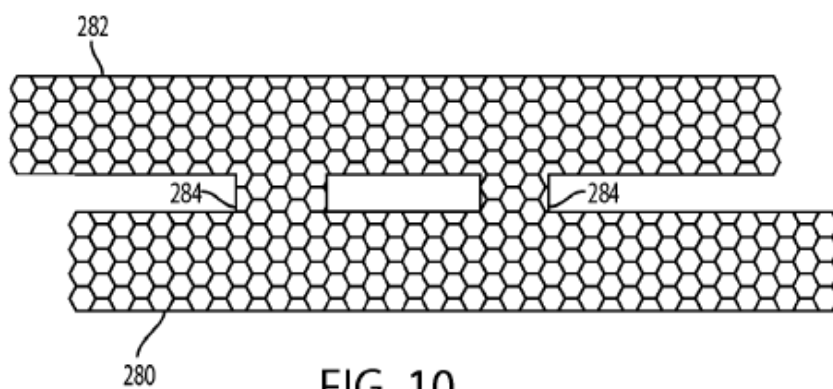


FIG. 10

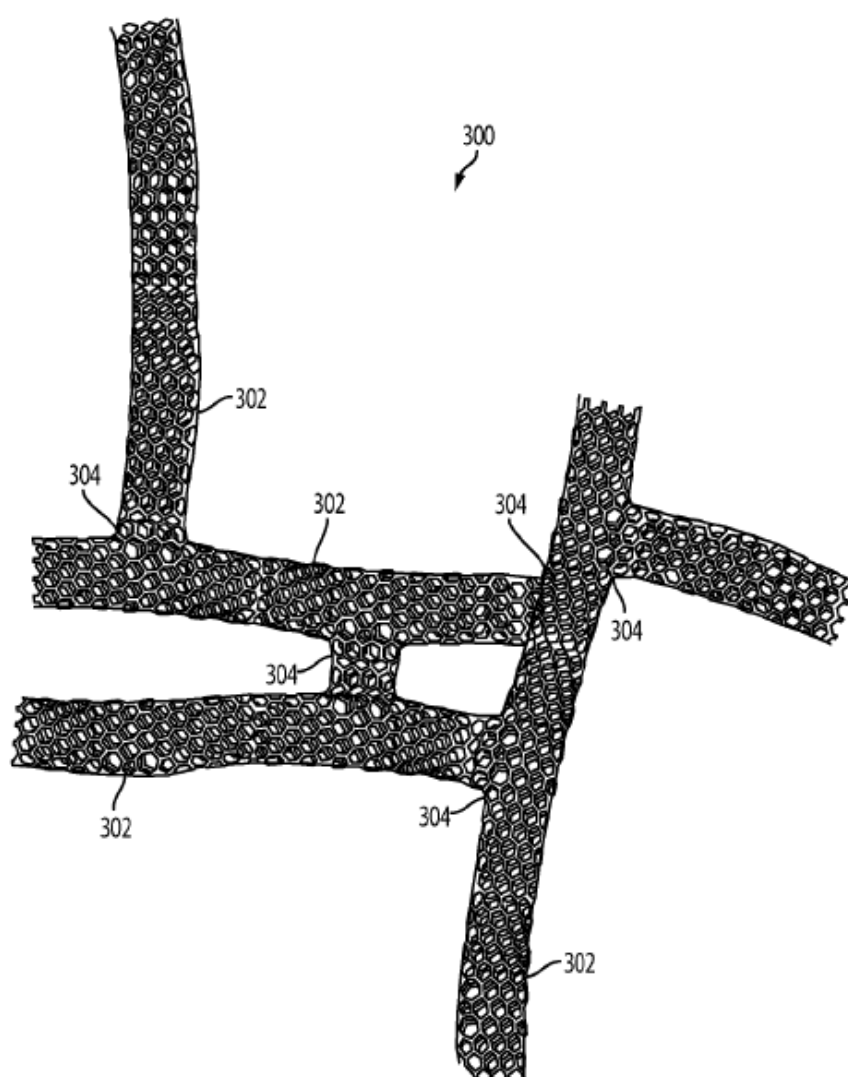


FIG. 11

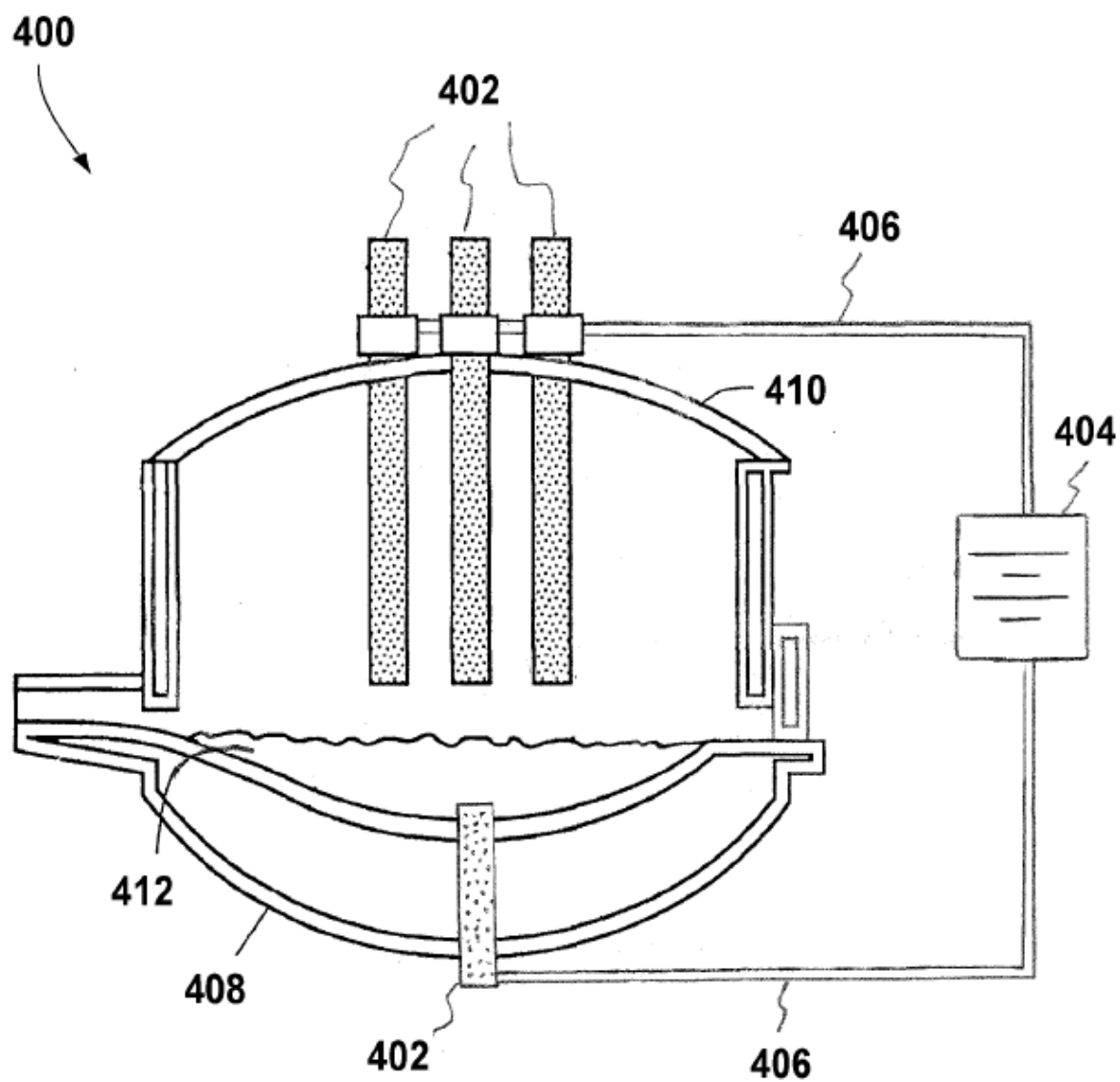


FIG. 12

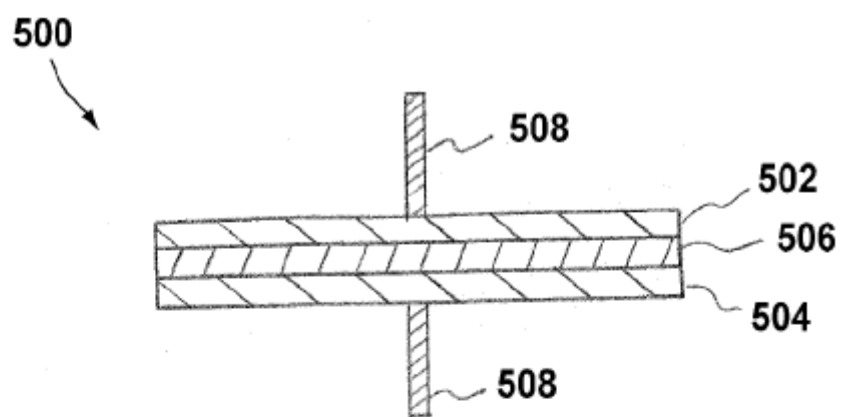


FIG. 13

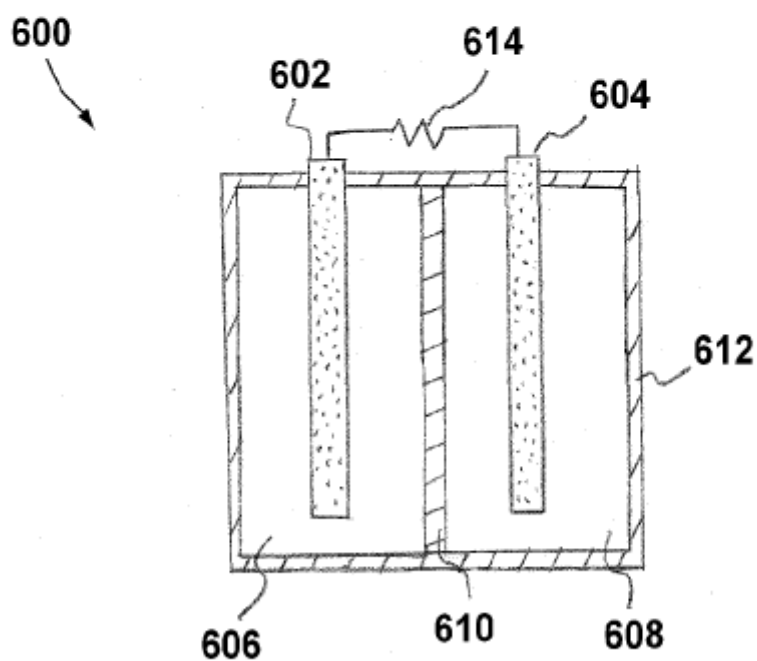


FIG. 14

