(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 21 199 T2** 2007.06.14

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 330 566 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 21 199.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/51301**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 993 365.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/055769**
(86) PCT-Anmeldetag: **01.11.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **18.07.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.07.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **28.06.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***D01F 9/127*** (2006.01)
D01D 5/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

245161 P	**03.11.2000**	**US**
946432	**04.09.2001**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Honeywell International Inc., Morristown, N.J., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
LABOVSKY, Alex, Westfield, NJ 07090, US;
MORRIS, C., Robert, Flanders, NJ 07836, US;
KOZLOV, Mikhail, Dallas, Texas 75252, US;
ZAKHIDOV, A., Anvar, McKinney, Texas 75071, US;
MATRUNICH, Jim, Mountianside, NJ 07092, US;
BAUGHMAN, H., Ray, Morris Plains, NJ 07950, US

(54) Bezeichnung: **SPINNVERFAHREN UND VERARBEITUNG VON FILAMENTEN, BÄNDERN UND GARNEN AUS KOHLENSTOFFNANORÖHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0001] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität bezüglich der am 3. November 2000 eingereichten vorläufigen Anmeldung Nr. 60/245,161, deren gesamte Inhalte hierbei summarisch eingefügt werden.

[0002] Diese Erfindung wurde mit der Unterstützung der Regierung unter Vertrag Nr. MDA972-00-C-0032 gemacht, der von der Defense Advanced Projects Agency vergeben wurde. Die Regierung besitzt gewisse Rechte über diese Erfindung.

GEBIET DER ERFINDUNG

[0003] Es werden Verfahren zum Verspinnen von Fasern, Bändern und Garnen, die auf Kohlenstoff-Nanoröhren bestehen, die Stabilisierung, Orientierung und Gestaltung von gesponnen Materialien durch Nachspinnverfahren und die Anwendung derartiger Materialien, die durch Spinnen hergestellt werden, beschrieben.

BESCHREIBUNG DES STANDS DER TECHNIK

[0004] Seit der Entdeckung von Kohlenstoff-Nanoröhren durch Iijima und seine Kollegen (Nature 354, 56–58 (1991)und Nature 361, 603–605 (1993)), sind verschiedene Typen von Kohlenstoff-Nanoröhren (NR) synthetisiert worden. Eine Einwand-Kohlenstoff-Nanoröhre (EWNR) besteht aus einer einzigen Schicht Graphit, die um eine nahtlose Röhre herumgewunden worden ist, die einen Durchmesser im Nanomaßstab aufweist. Eine Mehrwand-Kohlenstoff-Nanoröhre (MWNR) umfasst andererseits zwei oder mehr derartige zylindrische Graphitschichten, die koaxial sind. Sowohl Einwand- als auch Mehrwand-Nanoröhren sind unter Anwendung verschiedener Synthesewege erhalten worden, die typischerweise die Verwendung von Metallkatalysatoren und sehr hohen Verarbeitungstemperaturen involvieren. Typische Synthesewege sind diejenigen, bei denen ein Kohlelichtbogen, Laserverdampfung von Kohlenstoffzielen und chemisches Aufdampfen (CVD) angewendet werden.

[0005] EWNR werden durch Kohlelichtbogen-Entladungstechniken unter Anwendung einer reinen Kohlenstoffkathode und einer Kohlenstoffanode, die eine Mischung von Graphitpulver und katalytischem Metall bzw. katalytischen Metallen wie Fe, Ni, Co und Cu (D. S. Bethune et al. Nature 363, 605–7 (1993) und S. Iijima und T. Ichihashi, Nature 363, 603–5 (1993)) enthält, hergestellt. C. Journet et al (Nature 388, 756–758 (1997) haben ein verbessertes Kohlelichtbogenverfahren für die Synthese von EWNR beschrieben, bei dem Ni/Y (4,2/1 Atom-%) als Katalysator verwendet wird. Die gleichzeitige Verdampfung von Kohlenstoff und dem Metallkatalysator im Lichtbogengenerator erzeugte einen bahnartigen Niederschlag von EWNR, der innig mit Fulleren enthaltendem Ruß gemischt ist.

[0006] Die Gruppe von Smalley (A. Thess et al., Science 273, 483–487 (1996)) entwickelte eine pulsierte Laserverdampfungstechnik für die Synthese von EWNR-Bündeln aus einem Kohlenstoffziel, das 1 bis 2% (Gew./Gew.) Ni/Co enthielt. Die Doppellasersynthese, die Reinigung und Verarbeitung von Einwand-Nanoröhren ist in den folgenden Literaturangaben beschrieben: J. Liu et al., Science 280, 1253 (1998); A. G. Rinzler et al., Applied Physics A 67, 29 (1998); A. G. Rinzler et al., Science 269, 1550 (1995) und H. Dai, et al., Nature 384, 147 (1996).

[0007] Ein von Cheng et al. (Appl. Phys. Lett 72, 3282 (1998)) beschriebenes CVD-Verfahren umfasst die Pyrolyse einer Mischung von Benzol mit 1 bis 5% Thiophen oder Methan unter Anwendung von Ferrocen als schwimmendem Katalysator und 10% Wasserstoff in Argon als Trägergas. Die Nanoröhren werden in der Reaktionszone eines zylindrischen Ofens gebildet, der bei 1100–1200°C gehalten wird. Je nach der Thiophenkonzentration werden die Nanoröhren entweder als Mehrwand-Nanoröhren oder Bündel von Einwand-Nanoröhren gebildet M. Bei einem anderen nützlichen Verfahren zum Züchten von Einwand-Nanoröhren wird Methan als Vorläufer, auf einem Aluminiumoxidkatalysatorbett gehaltenes Eisen(III)Nitrat und eine Reaktionstemperatur von 1000°C angewendet.

[0008] Ein anderes CVD-Syntheseverfahren wurde von R. E. Smalley et al. in der Internationalen PCT-Anmeldung Nr. WO 99-US25702, WO99-US21367 und von P. Nikolaev et al. in Chem. Phys. Lett. 313, 91–97 (1999) beschrieben. Bei diesem Verfahren, das als HiPco-Verfahren bekannt ist, werden Kohlenmonoxidgas bei hohem Druck (typischerweise 10–100 atm) als Kohlenstoffquelle und Metallteilchen einer Nanometergröße (die in situ innerhalb des Gasstroms aus Organometallvorläufern gebildet werden) zum Katalysieren des

Wachsens von Einwand-Kohlenstoff-Nanoröhren verwendet. Die bevorzugten Katalysatorvorläufer sind Eisencarbonyl ($Fe(CO)_5$) und Mischungen von Eisencarbonyl und Nickelcarbonyl ($Ni(CO)_4$). Das HiPco-Verfahren stellt ein EWNR-Produkt her, das im Wesentlichen von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen frei ist, die die Hauptkomponente der Laserverdampfungs- und Kohlelichtbogenprodukte sind. Das Verfahren ermöglicht das Einstellen des Bereichs der hergestellten Nanoröhrendurchmesser durch Regulieren der Keimbildung und Größe der Metallcluster-Katalysatorteilchen. Auf diese Weise ist es möglich, ungewöhnlich kleine Nanoröhrendurchmesser von etwa 0,6 bis 0,9 nm herzustellen. Schließlich lässt sich das HiPco-Verfahren auf einen Maßstab der Herstellung von Tonnagen zu niedrigen Kosten vergrößern und ist wesentlich weniger energieintensiv als die Laserverdampfungs- und Kohlelichtbogenverfahren.

[0009] Die Nanoröhren enthaltenden Produkte der Laserverdampfungs- und Kohlelichtbogenverfahren enthalten ausnahmslos eine Reihe verschiedener kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen, einschließlich verschiedene Fullerene und weniger geordnete Formen von Kohlenstoffruß. Der Gehalt an kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen der Rohprodukte der Laserverdampfungs- und Kohlelichtbogenverfahren liegt typischerweise bei über 50 Gewichts-%. Bei der Reinigung dieser Produkte verlässt man sich im Allgemeinen auf das selektive Auflösen der Katalysatormetalle und hochgeordneten Kohlenstoffcluster (Fullerene genannt) auf die selektive Oxidation der weniger geordneten kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen hin. Ein typisches Reinigungsverfahren wird von Lui et al. in Science 280, 1253 (1998) beschrieben. Dieses Verfahren involviert das Kochen unter Rückfluss des Rohprodukts in 2,6 M Salpetersäure für 45 Stunden, das Suspendieren der Nanoröhren in einer wässrigen NaOH-Lösung eines pH-Werts von 10 unter Anwendung eines Tensids (z.B. Triton X-100 von Aldrich, Milwaukee, WI), gefolgt vom Filtrieren unter Anwendung eines Kreuzstromfiltriersystems. Während die Auswirkungen dieser Reinigungsverfahren auf die Nanoröhren selbst noch nicht vollständig geklärt worden sind, glaubt man, dass die Standzeit von Nanoröhren durch Oxidation verkürzt wird.

[0010] Wie von B. I. Jakobson und R. E. Smalley (American Scientist 85, 325, 1997) besprochen, sind die EWNR- und MWNR-Materialien für eine Reihe verschiedener potentieller Anwendungen wegen der außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften vielversprechend, die die einzelnen Nanoröhren oder Nanoröhrenbündel aufweisen. Einige EWNR-Eigenschaften, die von spezifischer Relevanz sind, umfassen die elektrische Metall- und Halbleiterleitfähigkeit, je nach der spezifischen molekularen Struktur, den Elastizitätsdehnmodul von 0,6 TPa oder höher, Zugfestigkeiten einer Größenordnung von zehn bis einhundert GPa und Oberflächenbereichen, die 300 m^2/g übersteigen können.

[0011] Die vorgeschlagenen Anwendungen für Kohlenstoff-Nanoröhren umfassen mechanische Anwendungen wie beispielsweise hochfeste Verbundstoffe, elektrische Anwendungen und multifunktionelle Anwendungen, bei denen verschiedene Eigenschaftsgesichtspunkte der Kohlenstoff-Nanoröhren gleichzeitig ausgenutzt werden. Tennent et al. beschreiben in der US- Patentschrift 6,031,711 die Anwendung von Platten von Kohlenstoff-Nanoröhren als Hochleistungs-Superkondensatoren. Bei dieser Anwendung wird ein Spannungsunterschied an zwei Kohlenstoff-Nanoröhrenelektroden von hohem Oberflächenbereich angelegt, die in einen festen oder flüssigen Elektrolyten eingetaucht sind. Stromflüsse im Ladungskreis injizieren die Ladung in die Nanoröhren durch Bilden einer elektrostatischen Doppelschicht in der Nähe der Nanoröhrenoberflächen.

[0012] Die Anwendung von Nanoröhrenplatten als elektromechanische Bedienungselemente ist vor kurzem beschrieben worden (R. H. Baughman et al, Science 284, 1340 (1999)). Bei diesen Bedienungselementen werden Änderungen der Dimension, die durch die elektrochemische Doppelschichtladungsinjizierung in die Kohlenstoff-Nanoröhrenelektroden hervorgerufen werden, ausgenutzt. Wenn Kohlenstoff-Nanoröhren zu Hochmodul- und Hochfestigkeitsgefügen (wie Filamenten, Bändern, Garnen oder Platten) zusammengefügt werden, die ihre Fähigkeit, elektrochemisch Ladungen zu speichern, beibehalten, so sollte eine überlegene Bedienungselementleistung erhältlich sein. Das Problem hat darin bestanden, dass keine Verfahren zurzeit zur Herstellung von Nanoröhrenartikeln zur Verführung stehen, die diese erforderlichen Charakteristiken aufweisen.

[0013] Diese und andere erfolgversprechende Anwendungen erfordern das Zusammenfügen der einzelnen Nanoröhren zu makroskopischen Anordnungen, bei denen die vorteilhaften Eigenschaften der einzelnen Nanoröhren wirksam ausgenutzt werden. Dieses Hindernis hat bisher die Entwicklung von Anwendungen gehindert. Das Problem besteht darin, dass MWNR und EWNR in normalen wässrigen Lösungsmitteln unlöslich sind und selbst bei sehr hohen Temperaturen keine Schmelzen bilden. Unter gewissen Bedingungen und mit Hilfe von Tensiden und Ultraschalldispersion können Bündel von EWNR unter Bildung einer beständigen kolloidalen Suspension in einem wässrigen Medium hergestellt werden. Das Filtrieren dieser Suspensionen auf einem feinporigen Filtermedium, wie von Lui et al. in Science 280, 1253 (1998) beschrieben, führt zur Herstellung eines papierähnlichen Blatts, das "Bucky-Papier" (unter Bezugnahme auf Buckminsterfulleren oder C60, dem

ersten Mitglied der Fullerenfamilie von Kohlenstoffclustermolekülen) genannt worden ist. Derartige Blätter, deren geeignete erzielbare Dicke im Bereich von 10–100 Mikron liegen kann, besitzen eine mechanische Festigkeit, die aus dem Verwirren der Nanoröhrenbündel im Mikromaßstab herrührt. Bucky-Papier konserviert den großen zugänglichen Oberflächenbereich der Nanoröhrenbündel, weist jedoch typischerweise stark reduzierte Elastizitätsmodulwerte (von einigen wenigen GPa) auf, bei denen es sich um einen sehr kleinen Bruchteil des intrinsischen Elastizitätsmoduls von entweder den einzelnen EWNR oder den EWNR-Bündeln handelt.

[0014] Ein Verfahren, von dem kürzlich berichtet worden ist, zum Verarbeiten von Kohlenstoff-Nanoröhren bietet Nanoröhrenfasern, deren mechanische Eigenschaften diejenigen gewöhnlicher Bucky-Papiere wesentlich übersteigen. Dieses Verfahren wurde von P. Bernier et al. (Vortrag Dienstag E1 auf der Internationalen Konferenz der Wissenschaft und Technologie synthetischer Metalle, Gastein, Österreich, 15–21. Juli 2000) beschrieben. Diesem Verfahren gemäß werden die Kohlenstoff-Nanoröhren zuerst in einem wässrigen oder nichtwässrigen Lösungsmittel mit Hilfe eines Tensids dispergiert. Ein schmaler Strahl dieser Nanoröhrendispersion wird dann in ein rotierendes Bad einer viskoseren Flüssigkeit derart eingespritzt, dass Scherkräfte am Einspritzpunkt eine teilweise Aggregierung und Ausrichtung der dispergierten Nanoröhrenbündel aufeinander verursachen. Die viskose Flüssigkeit enthält ein Mittel oder mehrere Mittel, die zum Neutralisieren der Dispersionswirkung des Tensids wirken. Deshalb wird der Strahl von dispergierten Nanoröhren schnell zu einer Anordnung geringer Dichte von verwirrten Nanoröhren koaguliert – wobei eine geringe (jedoch nützliche) Menge an Zugfestigkeit erhalten wird. Das nasse Filament wird dann in Wasser gewaschen und das gewaschene Filament daraufhin aus dem Waschbad genommen und getrocknet. Während dieses Herauszieh-Trocknungsvorgangs führen Kapillarkräfte zum Zusammenfallen der losen verwirrten Anordnung von Nanoröhren zu einer kompakten dünnen Faser einer Dichte von etwa 1,5 g/cm^3 (was in der Nähe der theoretischen Dichte einer kompakten Anordnung von Kohlenstoff-Nanoröhren liegt). Dieser gesamte Vorgang wird von nun an als Koagulationsspinn-(KS-)Verfahren bezeichnet.

[0015] Bei einem typischen Koagulationsspinn-Verfahren, wie es von Bernier et al. (Vortrag, Dienstag E1 auf der Internationalen Konferenz über die Wissenschaft und Technologie synthetischer Metalle, Gastein, Österreich, 15.–21. Juli, 2000) beschrieben worden ist, werden die Nanoröhren unter Zuhilfenahme von Natriumdodecylsulfat-(SDS)Tensid in Wasser dispergiert. Die viskose Trägerflüssigkeit ist eine wässrige Lösung von Polyvinylalkohol (PVA), in der das PVA auch zum Neutralisieren der Wirkung des SDS-Tensids durch direktes Ersetzen dieser Moleküle auf den NR-Oberflächen dient. Bernier et al. beschreiben bevorzugte Konzentrationen für die verschiedenen Bestandteile und Viskositätsbereiche und Fließgeschwindigkeiten der Spinnlösungen. Die polarisierte Lichtmikroskopie der koagulierten Nanoröhrenfasern bestätigt die bevorzugte Ausrichtung der NR der Faserachse entlang. Weitere Beweise der NR-Ausrichtung werden durch den gemessenen Elastizitätsmodul geboten, der bei den endgültigen KS-Fasern etwa 10 GPa, im Vergleich mit typischerweise einem 1 GPa für Bucky-Papier beträgt.

[0016] Leider sind die durch das KS-Verfahren hergestellten Fasern bei Anwendungen wie Elektroden, die in flüssige Elektrolyte eingetaucht werden, aufgrund einer erstaunlichen Gestaltspeicherwirkung nicht nützlich. Diese Gestaltspeicherwirkung verursacht, dass die KS-Fasern drastisch (um 100% oder mehr) aufquellen und den größten Teil ihres Trockenzustandmoduls und ihrer Trockenzustandsfestigkeit verlieren. Aufgrund dieser strukturellen Unbeständigkeit von Fasern, die durch das KS-Verfahren hergestellt worden sind, sind sie für kritisch wichtige Anwendungen, bei denen flüssige Elektrolyte verwendet werden, wie beispielsweise in Superkondensatoren und in elektromechanischen Bedienungselementen, nicht verwendbar. Im Gegensatz dazu, kann Bucky-Papier, das aus den gleichen Nanoröhren hergestellt worden ist, im Herstellungszustand sowohl für Kondensatoren als auch Bedienungselemente, bei denen flüssige Elektrolyte verwendet werden, angewendet werden.

[0017] Ein anderer Nachteils des gegenwärtigen KS-Verfahrens besteht darin, dass es nur bei Nanoröhren enthaltenden Proben erfolgreich angewendet worden ist, die eine riesige Menge kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen (etwa 50 Gew.-% oder mehr) enthalten. Die praktische Durchführen dieses KS-Verfahrens bei gereinigten Nanoröhren ist allgemein nicht erfolgreich gewesen, was darauf hinweist, dass kohlenstoffhaltige Verunreinigungen in der Anfangsstufe des KS-Spinnvorgangs eventuell eine wichtige Rolle spielen. Wegen des Vorliegens dieser Verunreinigungen enthalten die Kohlenstoff-Nanoröhrenfasern im gesponnenen Zustand etwa 50 Volumenprozent kohlenstoffhaltige Verunreinigungen, die die mechanischen und elektronischen Eigenschaften beeinträchtigen. Außerdem beträgt, da das KS-Verfahren ein wesentliches mechanisches Ziehen nicht ermöglicht, der erhaltene Modul der durch dieses Verfahren hergestellten Fasern 15 GPa oder weniger, was mehr als eine Größenordnung niedriger ist als derjenige der konstituierenden Nanoröhren (etwa 640 GPa).

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0018] Es ist gezeigt worden, dass das Koagulationsspinn-(KS)Verfahren des herkömmlichen Stands der Technik Nachteile aufweist, die die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhrenstrukturen als Elektrodenmaterial verhindern. Das Verfahren des herkömmlichen Stands der Technik konnte auf Kohlenstoff-Nanoröhren, die im Wesentlichen von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen frei sind, nicht erfolgreich angewendet werden. Das Verfahren des herkömmlichen Stands der Technik war unbeständig, da es nur innerhalb eines engen Bereichs von Spinnparametern und eines sehr beschränkten Konzentrationsbereichs für die Kohlenstoff-Nanoröhren in der Spinnlösung praktisch durchgeführt werden konnte. Der Grad der Ausrichtung der Fasern, die durch das herkömmlich KS-Verfahren des Stands der Technik hergestellt werden, ist nicht hoch. Auch sind die Nanoröhren, die dem herkömmlichen Stand der Technik gemäß gesponnen werden, nicht dimensionsstabil und die mechanischen Eigenschaften fallen ab, wenn diese Fasern für elektrochemische Anwendungen in flüssige Elektrolyte eingegeben werden.

[0019] Ein Vorteil dieser Erfindung besteht teilweise darin, dass sie die Mängel des herkömmlichen Koagulationsspinn-(KS)-Verfahrens eliminiert und liegt in den Eigenschaften dieser herkömmlichen gesponnen Materialien. Zwei kritische Mängel sind (1) die Notwendigkeit, das KS-Spinnen mit hochreinem Material durchzuführen, das typischerweise mehr als 50 Gew.-% kohlenstoffhaltige Verunreinigungen enthält, die innig mit den Kohlenstoff-Nanoröhren vermischt sind, und (2) die Dimensions- und mechanische Unbeständigkeit von Materialien, die durch das KS-Verfahren gesponnen werden, in den flüssigen Elektrolyten, die für wichtige Anwendungen verwendet werden.

[0020] Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung besteht teilweise darin, dass die das kontinuierliche Spinnen mit hohem Durchsatz von Strukturen wie Fasern, Bändern und Garn ermöglicht. Noch ein anderer Vorteil dieser Erfindung besteht darin, dass sie die mechanischen Eigenschaften gesponnener Materialien dadurch verbessert, dass sie die Möglichkeiten zum Erhöhen des Streckverhältnisses der durch den KS-Ansatz hergestellten Materialien bereitstellt.

[0021] Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung besteht teilweise darin, dass sie Möglichkeiten für die Herstellung von durch KS derivierten Materialien in Formen bereitstellt, die für spezifische Anwendungen äußerst nützlich sind. Einer Ausgestaltung gemäß bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren wie in Anspruch 1 definiert.

[0022] Die Erfindung bietet teilweise eine koagulationsgesponnene Struktur, die Einwand-Kohlenstoff-Nanoröhren enthält, wobei die Struktur, wenn sie in Wasser eingetaucht ist, im Durchmesser weniger als 10% anschwillt.

[0023] Die Erfindung bietet teilweise Fasern, Band oder Garn, die bzw. das mehr als etwa 90 Gewichtsprozent Einwand-Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist, wobei der Durchschnittsdurchmesser der Einwand-Kohlenstoff-Nanoröhren im Bereich von etwa 0,6 bis 0,9 nm liegt. Die Erfindung bietet auch teilweise eine Faser aus Einwand-Kohlenstoff-Nanoröhren, die keine Bindemittel oder kohlenstoffhaltige Verunreinigungen enthalten.

[0024] Die Erfindung bietet auch teilweise ein Verfahren zum Koagulationsspinnen einer Faser, eines Bands oder Garns, das das Bereitstellen einer ersten Flüssigkeit umfasst, die eine gleichförmige Dispersion von Einwand-Kohlenstoff-Nanoröhren umfasst, und das Injizieren der ersten Flüssigkeit als Strahl in eine zweite Koagulationsflüssigkeit, wobei der Stahl in einer Öffnung von abnehmendem Durchmesser gebildet wird, der ein konvergierendes Fließfeld in der Nähe des Injizierungspunkts in die zweite Koagulationsflüssigkeit bildet.

[0025] Die Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der unten aufgeführten genauen Beschreibung offensichtlicher. Jedoch sollte man sich im Klaren darüber sein, dass die genaue Beschreibung und spezifischen Beispiele die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung zwar angeben, jedoch ausschließlich zur Veranschaulichung erfolgen, da verschiedene Änderungen und Modifikationen innerhalb des Geistes und des Umfangs der Erfindung aus dieser genauen Beschreibung denjenigen offensichtlich werden, die mit dem Stand der Technik vertraut sind.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0026] Die vorliegende Erfindung wird noch klarer verständlich und weitere Anwendung werden offensichtlich bei Bezugnahme auf die folgende genaue Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung, die ausschließlich zur Veranschaulichung aufgeführt und so für die vorliegende Erfindung nicht einschränkend sind, und wobei:

[0027] Fig. 1 die Molekularstrukturen von (6,6) und (10,10) Kohlenstoff-Nanoröhren zeigt.

[0028] Fig. 2a grafische Darstellungen der Beanspruchungen von Bedienungselementen für eine thermisch getemperte koagulationsgesponnene EWNR-Faser in einer wässrigen 1 molaren NaCl-Lösung zeigt. Fig. 2b zeigt die hervorgerufene Beanspruchung in Abhängigkeit vom Scheitelwert-zum-Scheitelwert der aufgebrachten Spannung.

[0029] Fig. 3 zeigt Zusammensetzungen spinnbarer Tinten und Gele in dem Wasser/Kohlenstoff-Nanoröhren/Natriumdodecylsulfatsystem.

[0030] Fig. 4 zeigt zwei Scherströmungsinjektionsdüsen für das Koagulationsspinnverfahren, eine Konstruktion variabler Scherrate mit kegelförmigem Querschnitt und eine Konstruktion von konstanter Scherbeanspruchung mit einem Parabelquerschnitt.

[0031] Fig. 5 zeigt eine koaxiale reine extensionelle Strömungsdüse für das Koagulationsspinnverfahren.

[0032] Fig. 6 zeigt eine Konzentrierdüse zum Entfernen überschüssiger Trägerflüssigkeit beim Koagulationsspinnverfahren.

[0033] Fig. 7 zeigt die extensionelle Strömungsdüse aus Fig. 5 in Kombination mit der Scherströmungsdüse aus Fig. 5.

[0034] Fig. 8 zeigt eine Strömungsverbindung zum Kombinieren mehrere Filamente beim Koagulationsspinnverfahren.

[0035] Fig. 9 zeigt eine schematische Darstellung eines doppelschichtigen elektromechanischen Ladungsbedienungselements, das auch als Superkondensator funktioniert.

[0036] Fig. 10 zeigt eine schematische Darstellung eines gewobenen Artikels, der Bänder ausgerichteter Kohlenstoff-Nanoröhren umfasst, die durch das verbesserte Koagulationsspinnverfahren hergestellt und durch Hitzebehandlung stabilisiert worden sind.

[0037] Fig. 11 zeigt eine schematische Darstellung eines gewundenen Artikels, der Bänder ausgerichteter Kohlenstoff-Nanoröhren umfasst, die durch das verbesserte Koagulationsspinnverfahren hergestellt und durch Hitzebehandlung stabilisiert worden sind.

GENAUE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0038] Das Koagulationsspinn-KS-Verfahren des herkömmlichen Stands der Technik weist folgende Nachteile auf, die durch die vorliegende Erfindung eliminiert werden: (a) Das Verfahren des herkömmlichen Stands der Technik konnte nicht erfolgreich auf Kohlenstoff-Nanoröhren angewendet werden, die im Wesentlichen von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen frei sind, (b) das herkömmliche Verfahren des Stands der Technik war unbeständig, da es nur innerhalb eines engen Bereichs von Spinnparametern und eines sehr beschränkten Konzentrationsbereichs für die Kohlenstoff-Nanoröhren in der Spinnlösung praktisch durchgeführt werden konnte, (c) der Grad der Ausrichtung der durch das herkömmliche KS-Verfahrens des Stands der Technik hergestellten Fasern werden, ist nicht hoch und (d) die durch die herkömmliche Technik gesponnenen Nanofasern sind nicht dimensionsstabil und die mechanischen Eigenschaften fallen ab, wenn diese Fasern in die flüssigen Elektrolyte eingegeben werden, die für Schlüsselanwendungen erforderlich sind.

[0039] Die Erfindung überwindet die Schwierigkeiten, die mit dem KS-Verfahren verbunden sind, das von P. Bernier et al. (Vortrag Dienstag E1 bei der Internationalen Konferenz der Wissenschaft und Technologie synthetischer Metalle, Gastein, Österreich, 15.–21. Juli 2000) beschrieben worden ist. Diesem Verfahren gemäß werden Kohlenstoff-Nanoröhren zuerst mit Hilfe eines Tensids in einem wässrigen oder nichtwässrigen Lösungsmittel dispergiert. Ein enger Strahl dieser Nanoröhrendispersion wird dann in einen fließenden Strom einer viskoseren Trägerflüssigkeit derart eingespritzt, dass Scherkräfte am Einspritzpunkt die teilweise Aggregation und Ausrichtung der dispergierten Nanoröhrenbündel verursachen. Die viskose Trägerflüssigkeit enthält auch ein Mittel oder mehrere Mittel, die wirken, um die Dispergierwirkung des Tensids zu neutralisieren. Deshalb wird der Strahl dispergierter Nanoröhren schnell zu einer Anordnung geringer Dichte von verwirrten Nanoröhren koaguliert – wobei eine geringe aber nützliche Menge von Zugfestigkeit erreicht wird. Das nasse Filament wird dann in Wasser gewaschen und das gewaschene Filament wird daraufhin aus dem Waschbad he-

rausgezogen, während es getrocknet wird.

[0040] Bei einem typischen herkömmlichen Koagulationsspinnverfahren, das von Bernier et al. auf der obigen Konferenz beschrieben worden ist, werden die Nanoröhren mit Hilfe von Natriumdodecylsulfat-(SDS)Tensid als im Wesentlichen gleichförmige Suspension und in Wasser dispergiert. Die viskose Trägerflüssigkeit ist eine wässrige Lösung von Poly(vinylalkohol) (PVA), in der das PVA zum Neutralisieren der Wirkung des SDS-Tensids durch direktes Ersetzen der SDS-Moleküle auf den NR-Oberflächen dient. Diese Nanoröhrendispersionen werden als Flüssigkeitsstrahl in ein rotierendes Bad einer wässrigen Lösung von PVA unter Anwendung einer Spritzpumpe und einer Kapillarröhre eingespritzt, die in die PVA-Lösung eingetaucht ist. Unter günstigen Bedingungen bildete die Nanoröhrenlösung ein kontinuierliches Band als Spirale innerhalb der PVA-Lösung. Bernier et al. erwähnt bevorzugte Konzentrationen der verschiedenen Bestandteile und Viskositätsbereiche und Fließgeschwindigkeiten der Spinnlösungen. Das Band wurde daraufhin in Wasser gewaschen und während des Herausziehens aus einem wässrigen Bad unter Bildung von Nanoröhrenfilamenten an der Luft getrocknet.

[0041] Die anfänglichen Versuche zum Verbessern des KS-Verfahrens fokussierten auf das Ersetzen des nicht gereinigten Nanoröhrenrußes durch chemisch gereinigte, im Lichtbogen hergestellte oder durch Laser hergestellte Nanoröhren. Die Ergebnisse der Beispiele 2–4 zeigen, dass Verunreinigungen in den Nanoröhren als wesentliche Bindemittel an den Verbindungspunkten zwischen Nanoröhren während der kritisch wichtigen Koagulationsstufen des Spinnens dienen können. Der Flüssigkeitsstrahl, der chemisch gereinigte Kohlenstoff-Nanoröhren enthielt, zerbrach während des Einspritzens des Flüssigkeitsstrahls in das Trägerfluid entweder in kurze Segmente oder bildete schlecht strukturierte Bänder, die zu schwach waren, um aus dem Waschbad zu entfernt zu werden.

[0042] Im Gegensatz zur Anwendbarkeit des KS-Verfahrens für ungereinigte im Kohlelichtbogen hergestellte EWNR-Proben, die etwa 50 Gew.-% kohlenstoffhaltige Verunreinigungen enthalten, zeigen die Ergebnisse des Beispiels 2, dass die chemisch gereinigten im Lichtbogen hergestellten EWNR nicht versponnen werden konnten. Außerdem zeigt Beispiel 3, dass gereinigte EWNR, die durch chemisches Reinigen des Produkts der Laserverdampfungsmethode (J. Lui et al, Science 280, 1253 (1998)) erhalten worden waren, ebenfalls nicht durch das KS-Verfahren gesponnen werden konnten. Desgleichen zeigt Beispiel 4, dass gereinigte EWNR-Proben nicht gesponnen werden konnten, die durch chemisches Reinigen des Reaktionsprodukts der Zersetzung von Methan über katalysatorhaltigem Zeolith deriviert worden waren.

[0043] Während alle obigen Versuche, Fasern aus chemisch gereinigten Nanoröhren durch das KS-Verfahren zu verspinnen, fehlschlugen, waren wir erstaunlicherweise mit dem Spinnen hochreiner EWNR, die durch das Kohlenmonoxidverfahren (HiPco) hergestellt worden waren, erfolgreich. Diese Nanoröhrenfasern, die schmale Durchmesser (etwa 0,8 nm) und lange Bündellängen aufweisen, verspinnen sich über einen viel breiteren Konzentrationsbereich als der ungereinigte durch Lichtbogen erzeugte Nanoröhrenruß und bilden mechanisch robuste Fasern, die ohne weiteres aus dem Koagulationsbad herausgezogen werden können. Während KS-Fasern, die aus ungereinigtem Nanoröhrenruß hergestellt sind, einen an Nanoröhren reichen Kern enthalte, der von einer dicken Kruste von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen umgeben ist, sind die erfindungsgemäßen HiPco-KS-Fasern von Krusten frei und bestehen fast vollständig aus Kohlenstoff-Nanoröhren. Dieser überraschend Erfolg ist in den Beispielen 1 und 5 beschrieben.

[0044] Die bevorzugten Nanoröhren, die durch die Hochdruckdisproportionierung von Kohlenmonoxid hergestellt werden, können kleinere Durchmesser, im Bereich von 0,6 nm bis 0,9 nm als diejenigen aufweisen, die durch Laserverdampfung oder Kohlelichtbogenverfahren hergestellt werden, die typischerweise zu Nanoröhren mit Durchmessern von mehr als 1 nm führen. Die bevorzugtesten Nanoröhren für das Koagulationsspinnen werden durch das HiPco-Verfahren bei hohem Druck (typischerweise 30–50 Atmosphären), bei hohen Temperaturen (typischerweise 900–1100°C) und unter Verwendung eines eisenhaltigen Katalysators hergestellt. Um den Unterschied zu veranschaulichen, zeigt **Fig. 1** eine (6,6) Nanoröhre mit einem Durchmesser von etwa 0,6 nm, ein Konstruktionsteil, das in hohen Konzentrationen im HiPco-Produkt vorliegen kann, im Gegensatz zu einer (10,10) Nanoröhre mit einem Durchmesser von etwa 1,4 nm. Die (10,10) Nanoröhre ist eine von vielen Konstruktionsteilen von größerem Durchmesser, die typischerweise die Produkte der Laserverdampfungs- und Kohlelichtbogenverfahren umfassen. Wir glauben, dass der geringe Durchmesser der HiPco-Nanoröhren zusammen mit der Freiheit von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen zur Robustheit der koagulationsgesponnenen Faser, Bänder und Garne beiträgt. Die Einzigartigkeit des erfindungsgemäßen HiPco-Materials wird durch die Beispiele 2–4 aufgezeigt, die zeigen, dass chemisch gereinigte, durch Lichtbogen hergestellte Nanoröhren, chemisch gereinigte, durch Laser hergestellte Nanoröhren und chemisch gereinigte, durch Zeolith hergestellte Nanoröhren zum Verarbeiten durch das Koagulationsspinnverfahren unbefriedigend sind.

[0045] Die vorliegende Entdeckung, dass hochreine HiPco-EWNR von geringem Durchmesser durch KS gesponnen werden können, bietet eine Gelegenheit zum technischen Beeinflussen der Eigenschaften der durch KS gesponnen Konstruktionsteile wie beispielsweise Fasern, Bändern und Garnen. Diese Technologie kann auch zum Bilden von Konstruktionsteile wie Bahnen, breiten Bändern, Matten, Fäden, Röhren, Seilen, Schnüren, Litzen und Kordeln verwendet werden. Beispielsweise kann man, um den Bereich der Nanoröhrenoberflächen, die dem Elektrolyt für elektrochemische Anwendungen ausgesetzt ist, das Koagulationsspinnverfahren zum Bilden von Fasern, Bändern und Garnen anwenden, die eine Mischung von HiPco- und anderen Einwand- oder Mehrwand-Nanoröhren umfassen, derart, dass die Durchmesserverteilung der Nanoröhren zumindest bimodal ist, wobei ein Scheitelwert im Bereich von 0,6 nm bis 0,9 nm und ein oder mehrere andere Scheitelwerte auf größere Durchmesser im Bereich von etwa 1,0 nm bis etwa 2,0 nm zentriert sind. In diesem Fall wird die Neigung der Nanoröhren, gut geordnete bündelförmige Konstruktionsteile zu bilden, teilweise gestört und es steht ein größerer Oberflächenbereich zum Kontakt mit dem Elektrolyt zur Verfügung. Während Kohlenstoff-Nanoröhren von geringem Durchmesser, die durch das Hochdruckkohlenmonoxidverfahren hergestellt werden, für Ausführungsformen der Erfindung am bevorzugtesten sind, können verschiedene bekannte Verfahren (W. K. Hsu, Chem. Phys. Lett 323, 572–579 (2000) angewendet werden, um eine signifikante Menge Bor oder Stickstoff den Kohlenstoff-Nanoröhren zuzugeben und diese Bor oder Stickstoff enthaltenden Nanoröhren liegen innerhalb des bevorzugten Bereichs von Zusammensetzungen für erfindungsgemäße Ausführungsformen.

[0046] Ein wichtiger zusätzlicher Vorteil der Verwendung von HiPco-Nanoröhren beim Koagulationsspinnen besteht darin, dass das Sortiment spinnbarer NR-Suspensionszusammensetzungen in dem Wasser-Nanoröhren-Natriumdodecylsulfat-(SDS)-System auf ein umfangreicheres Sortiment von NR-Konzentrationen und ein größeres Sortiment von SDS-Konzentrationen ausgeweitet ist als beim bekannten KS-Verfahren, bei dem unreine durch Lichtbogen hergestellte NR verwendet werden. Dies ist in **Fig. 3** veranschaulicht, die zeigt, dass wässrige Suspensionen von HiPco-Nanoröhren, die bis zu 0,5 Gew.-% NR und bis zu 3 Gew.-% SDS enthalten, zu kontinuierlichen Fasern versponnen werden können. Die erhöhten NR-Konzentrationen in diesen HiPco-Nanoröhrensuspensionen sind deshalb vorteilhaft, weil sie zu festeren, leichter zu verarbeitenden Filamenten im nassen Zustand führen.

[0047] Die Erfindung ist nicht auf Spinn-Nanoröhrendispersionen beschränkt, bei denen Natriumdodecylsulfat als Tensid verwendet wird. Andere Natriumalkylsulfate können im Bereich von Natrium-C_8-C_{30}-Alkylsulfat verwendet werden. Beispiele dieser Natriumalkylsulfate umfassen Natriumnonylsulfat, Natriumdecylsulfat, Natriumundecylsulfat, Natriumtetradecylsulfat, Natriumhexadecylsulfat, Natriumlaurylsulfat, Natriumstearylsulfat und Natriumcetylsulfat. Natriumalkylsulfate auf der Basis von Kokosnussöl, Talk oder Tallöl können verwendet werden. Neben anionischen Tensiden können kationische und nichtionische Tenside verwendet werden. Kationische Tenside umfassen Alkylpyridinhalogenide und quaternäre Ammoniumsalze wie Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkylbenzyldimethylammmoniumchloride, Alkyltrimethylammoniumsalze. Nichtionische Tenside umfassen Polyoxyethylentenside, Alkylphenolethoxylate, Carbonsäureester, Glycerinester, Anhydrosorbitester, ethoxylierte Fette, Öle und Wachse und Glykolester von Fettsäuren. Mischungen von Tensiden können ebenfalls verwendet werden. In gewissen Fällen, wie beispielsweise beim Koagulationsspinnen von Kohlenstoff-Nanoröhren aus Dispersionen in organischen Flüssigkeiten oder dem Spinnen von mit Polymer beschichteten Nanoröhren aus organischen Flüssigkeiten, ist es nicht notwendig, ein Tensid in der Spinnlösung zu verwenden. Beispiele organischer Flüssigkeiten sind Toluol, Xylol und damit verbundene aromatische Substanzen, Alkohole, Glykole, C_8-C_{30}-Kohlenwasserstoffe, Ester wie Ethylacetat, Ketone, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid.

[0048] **Fig. 3** zeigt auch zwei wässrige Zusammensetzungen mit 1,2 Gew.-% SDS-0,8% NR und 2,0 Gew.-% SDS-0,7% NR, die nach dem Beschallen homogene spinnbare Gele bilden. Mit einem Gel meinen wir ein halbfestes Material, das ziemlich weich ist, jedoch seine Form beibehält und nicht spontan fließt wie eine Flüssigkeit unter willkürlich geringen Kräften. Dieses Gel wird nicht ohne Weiteres durch die engen Kapillarkanäle, die beim bekannten Koagulationsspinnverfahren verwendet werden, fließen, kann jedoch unter höheren Drucken dazu gebracht werden, durch eine Speiseröhre von größerem Durchmesser und deshalb durch eine Öffnung des in **Fig. 4** gezeigten Typs zu fließen, von der es in ein sich bewegendes Trägerbad eingespritzt wird. Ein wesentlicher Grad der Nanoröhrenorientierung in Richtungen, die den Fließströmungslinien parallel sind, findet dann statt, wenn das Gel durch die Scherströmungsregion in der Öffnung extrudiert wird und die neu orientierte Nebeneinanderstellung der Nanoröhren wird vorübergehend durch den Widerstand des Gels gegen Fließen festgelegt. In diesem Fall ist die Viskosität des Trägerbads weniger wichtig als im Falle, in dem die eingespritzte Nanoröhrenlösung eine Flüssigkeit ist. Die Koagulationswirkung des Trägerbads braucht nicht so stark zu sein, da das Gel eine gewisse Festigkeit aufweist, durch die die extrudierte Gestalt nach dem Ausstoßen in das Trägerbad beibehalten wird. Außerdem können spinnbare wässrige NR-SDS-Gele in nichtwässrige polare Lö-

sungsmittel, wie beispielsweise Alkohole oder Glykole, hineingesponnen werden, die das Wasser schnell aus dem eingespritzten NR-Strahl extrahieren, wobei ein robusteres Filament gebildet wird, das im nassen Zustand zum Verbessern der NR-Ausrichtung gezogen werden kann.

[0049] Unsere Anstrengungen, die langen EWNR-Fasern zu verwenden, die durch das KS-Verfahren hergestellt werden, zeigen, dass diese Fasern für Anwendungen ungeeignet waren, bei denen diese Fasern einem flüssigen Elektrolyten – wie beispielsweise bei Energiespeicher-Bedienungselement- und Energiesammlungsgeräten – ausgesetzt werden. Noch spezifischer quellen Fasern, die durch dieses Verfahren hergestellt werden, bezüglich des Durchmessers um bis zu 300% auf, wenn sie in Wasser oder einen wässrigen Elektrolyten eingetaucht werden, und sowohl ihr Modul als auch ihre Festigkeit nehmen drastisch ab. Es scheint, als ob Stressübertragung innerhalb der Bündel innerhalb der Fasern durch restliches Polymer aus dem Spinnbad (wie beispielsweise PVA) erleichtert wird. Durch Eintauchen in eine wässrige Lösung scheint dieses restliche Polymer zu einem Gel umgewandelt zu werden, das kaum eine Bindungsfähigkeit besitzt, was eine starke Speicherwirkung hervorruft, wobei die Fasern teilweise gedehnt werden, um sich dem vorgetrockneten Postkoagulationszustand entfernt zu nähern.

[0050] Glücklicherweise haben wir entdeckt (Beispiel 6), dass dieser Abbau durch einfaches Tempern der Fasern im gesponnenen Zustand (beispielsweise eine Stunde lang bei 250°C im dynamischen Vakuum) eliminiert werden kann. Daraufhin funktionierten die Kohlenstoff-Nanoröhrenfasern als elektromechanische Bedienungselemente, wie in Beispiel 7 gezeigt, gut. Die Zeiten und Temperaturen, die bevorzugt angewendet werden, stehen miteinander in Bezug, da ein thermisches Aussetzen bei hoher Temperatur und für kurze Zeiten die gleiche Wirkung ausüben kann wie die thermische Exposition bei niedrigeren Temperaturen für kürzere Zeiten. Die bevorzugten Temperaturen liegen im Bereich von etwa 200°C bis etwa 2100°C. Noch bevorzugter beträgt dieser Temperaturbereich etwa 400°C bis etwa 1200°C. Bei diesen unteren Grenzen weisen die angewendeten Zeiten keine oberen Grenzen auf, die bevorzugte untere Grenze bezüglich der Temperungszeit beträgt jedoch 20 Minuten. Bei der Höchsttemperatur beträgt die Temperungszeit Millisekunden oder Submillisekunden. Bei den niedrigeren Temperungstemperaturen kann der Temperungsvorgang wahlweise an der Luft durchgeführt werden. Jedoch ist es bei langen Temperungszeiten bei Temperaturen über etwa 600°C vorzuziehen, dass das Tempern in einer inerten Atmosphäre oder in einer reduzierenden Atmosphäre, wie beispielsweise Wasserstoff, durchgeführt wird.

[0051] Außerdem können die langen Aufenthaltszeiten bei Temperaturen von mehr als etwa 1500°C das Wachstum von Nanoröhrendurchmessern durch Zwischenröhrenkoaleszenz verursachen. Desgleichen sind lange Aufenthaltszeiten bei über 2000°C gewöhnlich unerwünscht, da eine starke Exposition bei diesen Temperaturen EWNR zu MWNR umwandeln kann. Ein mit den Stand der Technik vertrauter Fachmann kann die optimale Aufenthaltszeit bei einer spezifischen Temperatur oder Temperaturkombination durch Anwendung der thermogravimetrischen Analyse zum Charakterisieren der Wärmeexposition bestimmen, die zum wesentlichen Entfernen irgendeines Bildungsmittels (wie beispielsweise PVA) erforderlich ist, das mechanische Eigenschaften durch Verlieren der mechanischen Festigkeit in einem wässrigen Elektrolyten beeinträchtigt. Diese Kombination von Temperungszeiten und -temperaturen sollte das Aufquellen des Durchmessers der Nanoröhrenfaser bevorzugt auf weniger als 10% reduzieren, wenn sie in Wasser eingetaucht wird. Noch bevorzugter sollte das Aufquellen des Nanoröhrendurchmessers vernachlässigbar gering sein, wenn die Nanoröhre in einen Elektrolyten, der für Geräte verwendet wird, eingetaucht wird.

[0052] Das Tempern von Kohlenstoff-Nanoröhrenfasern im Spannungszustand, der insbesondere während der niederen Temperaturstufen des Temperungsvorgangs aufgebracht wird, kann dazu angewendet werden, den Elastizitätsmodul des Materials im getemperten Zustand zu erhöhen. Derartige Temperungsvorgänge mit und ohne aufgebrachte Zugkräfte können auch auf gewobene oder gewundene Strukturen aufgebracht werden, die Kohlenstoff-Nanoröhrenfasern, -bänder oder -garne umfassen, die durch das Koagualationsspinnverfahren hergestellt worden sind. Bei einem bevorzugten Temperungsverfahren wird die Faser, das Band oder das Garn im Spannungszustand in einer Dampfatmosphäre behandelt, während die Temperatur von der Raumtemperatur auf etwa 400°C erhöht wird. Der Dampf wirkt so, dass er restliches polymeres Material in der Faser erweicht und die Nanoröhrenausrichtung während des Streckens erleichtert. Wahlweise kann die Atmosphäre dann in eine inerte Atmosphäre, wie beispielsweise hochreines Argon oder hochreinen Stickstoff, oder ein Vakuum geändert werden, und die Temperatur kann auf etwa 1100°C erhöht werden, während die Spannung beibehalten wird. Die Zugspannung in der Faser, dem Band oder dem Garn wird vorzugsweise in einem Bereich zwischen etwa 10 MPa und etwa 300 MPa und noch bevorzugter zwischen etwa 50 MPa und etwa 200 MPa während des Temperns behalten. Als alternatives bevorzugtes Verfahren kann die Kohlenstoff-Nanoröhrenfaser, das -band oder -garn während des Temperungsvorgangs bei einer im Wesentlichen konstanten Länge gehalten werden. Weil die Kohlenstoff-Nanoröhren ohne weiteres bei Temperaturen über

600°C oxidiert werden können, wird das Tempern bei diesen Temperaturen bevorzugt entweder in einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre durchgeführt.

[0053] Außerdem bietet die Erfindung Verfahren zum Verbessern des bekannten Koagulationsspinnverfahrens zum Erhöhen der Nanoröhrenausrichtung und zum Umwandeln dieses halbkontinuierlichen oder chargenweisen Verfahrens in ein kontinuierliches Verfahren. Fig. 4 zeigt schematische Zeichnungen von zwei scherströmungsinduzierenden Spinndüsen oder Düsen zum Herbeiführen der Ausrichtung der suspendierten Nanoröhrenanordnungen vor dem Injizieren in das Koagulationsbad. Die Anwendung von scherströmungsinduzierten Spinndüsen oder Düsen dieser allgemeinen Konstruktion ist im Stand der Technik des Spinnens gelöster oder geschmolzener Polymere allgemein bekannt, ist jedoch für das Spinnen von Fasern aus einer kolloidalen Suspension unbekannt und unbewiesen. A. G Ferrari beschreibt in der US-Patentschrift Nr. 3,382,535 die Konstruktionsprinzipien für diese Art von Spinndüse. H. L. LaNieve beschreibt in der US-Patentschrift Nr. 4,015,924 eine Formel für ein Kapillarprofil zum Herstellen eines im Wesentlichen konstanten den Zustands extensioneller Beanspruchung für das Strömen von Flüssigkeit. Beide Düsen, die in Fig. 4 gezeigt sind, sind durch einen Abschnitt von abnehmendem Durchmesser direkt stromaufwärts von der Injektionsöffnung gekennzeichnet. In beiden Fällen führt ein Düsenkörper **1** eine Strömung der Nanoröhrensuspension **2** durch ein konvergentes Fließfeld **3** und **4**, woraufhin ein Strahl der Nanoröhrensuspension **5** in das Koagulationsbad (nicht gezeigt) injiziert wird. In der Düse von konstanter Scherrate weist der konvergierende Strömungsabschnitt **4** eine parabolische Gestalt auf. Der einfache konisch konvergierende Strömungsabschnitt **3** der Düse variabler Scherbeanspruchung ist einfacher herzustellen und wird für Koagulationsspinnanwendungen besonders bevorzugt. In beiden dieser Düsen liegt der Einlassdurchmesser bevorzugt im Bereich von etwa 0,5 mm bis etwa 5 mm und noch bevorzugter im Bereich von etwa 1 mm bis etwa 3 mm, während der Mindestdurchmesser des Strahls am Auslass bevorzugt im Bereich von 0,01 mm bis etwa 1 mm und noch bevorzugter im Bereich von etwa 0,05 mm bis etwa 0,2 mm liegt. Desgleichen liegt bei beiden Konstruktionen das Verhältnis des Querschnittsbereichs des Eingangsfließfelds zu demjenigen des Ausgangsfließfelds bevorzugt im Bereich von etwa 5 bis etwa 1000 und noch bevorzugter im Bereich von etwa 10 bis etwa 100. Beide dieser Konstruktionen sind bei der Fließausrichtung der NR in der Nähe der Mitte des NR-Suspensionsstrahls wirksam, die Ausrichtung ist jedoch in der Nähe des Perimeters des Strahls aufgrund von Grenzschichteinschränkungen weniger wirksam.

[0054] Der Vorteil dieser Scherströmungsinjektionsdüse im Vergleich mit der uneingeschränkten Strahlinjektionsmethode des bekannten KS-Verfahrens besteht darin, dass das Verwenden der Scherströmungsdüse eine signifikante Erhöhung der Intensität der Dehnungsströmung in der NR-Suspension bei gleichzeitiger Erhöhung des Grads der NR-Ausrichtung in dabei gebildeten Fasern und Bändern erlaubt. Die Düsengeometrien, die in Fig. 4 gezeigt sind, können zum Spinnen entweder von flüssigen, gelartigen oder halbfesten Kohlenstoff-Nanoröhrensuspensionen verwendet werden.

[0055] In dem in Fig. 4 gezeigten Beispiel sind die Querschnitte der Einlass- und Auslassströmungen rund. Jedoch können verschiedene Gestalten aufweisende Fasern durch entsprechendes Gestalten der Auslassöffnung gebildet werden. Im einfachsten Fall kann ein ovaler oder rechteckiger Banddurchmesser auf diese Art und Weise hergestellt werden, es ist jedoch auch möglich, Fasern mit einer umfangreichen Reihe von mehrfach gelappten Querschnitten zu bilden, die bezüglich ihrer Gestalt im Wesentlichen nicht rund, nicht elliptisch, nicht oval und nicht rechteckig sind. Die Familie dieser gestalteten Faserquerschnitte umfasst, ist jedoch nicht darauf beschränkt, Sternformen, Kreuzformen, Malteserkreuzformen und dergleichen. Derart geformte NR-Fasern sind bei der Konstruktion elektrochemischer Kohlenstoff-Nanoröhrenmaterialien und -geräte zum Minimieren der Diffusionszeit von Ionen von einem Elektrolyten zu NR im Inneren einer Faser nützlich, während die gesamten Zugeigenschaften von NR, die in der Faserrichtung orientiert sind, beibehalten werden.

[0056] Fig. 5 zeigt schematisch eine eingedämmte Strömungsvariante des Koagulationsspinnverfahrens, bei dem die Nanoröhrensuspension **6** und die Trägerphase **7** gleichzeitig in ein eingedämmtes Einlassströmungsfeld **8** eingeführt werden und daraufhin durch ein eingedämmtes extensionelles Strömungsfeld **9** und ein eingedämmtes Auslassströmungsfeld **10** hindurchgehen. In diesem Fall ist die Grenze des NR-Suspensionsstrahls nicht beschränkt, während er durch das eingedämmte extensionelle Strömungsfeld hindurchgeht, was zu einer fast reinen extensionellen Strömung in diesem Bereich über den gesamten Durchmesser des Strahls hinweg führt. Es ist festzustellen, dass alle Strömungslinien **11**, die in das Einlassströmungsfeld links eintreten, dieses durch das Auslassströmungsfeld auf der rechten Seite verlassen. Die verschiedenen Strömungsfelddimensionen und Bereichsverhältnisse sind bei dieser Konstruktion die gleichen wie oben für die Düsenkonstruktionen, die in Fig. 4 gezeigt sind, angegeben. Die Vorteile dieser Verfahrensvariante umfassen eine vollständige Kontrolle der extensionellen Reduktion in einem Bereich, was zu einer maximalen NR-Ausrichtung führt. Außerdem wird bei dieser Verfahrensvariante das neu gebildete koagulierte nasse NR-Filament in einem

in einer eingedämmten Strömung aufgefangen, die für die Anwendung der darauffolgenden Verfahrensschritte, die in Fig. 6 und Fig. 7 veranschaulicht sind, bequem ist.

[0057] Fig. 6 zeigt eine schematische Zeichnung einer konzentrierenden Düse, die den Ausstoß der Düse aus Fig. 5, einschließlich des koagulierten NR-Filaments **6** (der Nanoröhrensuspension) und des koagulierenden Flüssigkeitsstroms **7** (der Trägerphase) aufnimmt. Eine undurchlässige Wand **12** umgibt das Einlassströmungsfeld dieser Düse. Jedoch ist das konzentrierende Strömungsfeld von einer porösen Wand **13** umgeben, durch die eine dosierte Menge koagulierender Flüssigkeit in eine umgebende Kammer **14** austritt, aus der sie zu den Stufen strömungsaufwärts des Verfahrens rückgeführt werden kann. Das Auslassströmungsfeld **15** enthält nun das koagulierte Filament **6** und eine stark reduzierte Strömung von koagulierender Flüssigkeit. Die Dimension dieser Düse und die Auslassströmungsgeschwindigkeit der koagulierenden Flüssigkeit werden bevorzugt so gewählt, dass bevorzugt mindestens 80% und noch bevorzugter mindestens 95% der koagulierenden Flüssigkeit entfernt werden. Eine positive Verdrängungsgruppe, wie beispielsweise eine Zahnradpumpe, reguliert die Volumenströmungsgeschwindigkeit der austretenden Koagulationsflüssigkeit. Das koagulierte nasse NR-Filament tritt nun aus dem Auslassströmungsfeld aus, das durch eine dünne Schicht koagulierender Flüssigkeit umgeben ist, die zum Schmieren und Schützen des Filaments gegen Störung durch Geschwindigkeitsgradienten in der Grenzschicht in der Nähe der Auslassströmungsfeldwand dient.

[0058] Fig. 7 zeigt eine Kombination der Scherströmungsdüse aus Fig. 4 in Kombination mit der koaxialen Extensionsströmungsdüse aus Fig. 5. In diesem Fall werden die Nanoröhrensuspension **25** und die PVA-Phase **26** in das Strömungsfeld so eingeführt, dass das NR-Filament **28** aus der Düse austritt, während das ausfließende PVA **27** aus den Seiten austritt.

[0059] Fig. 8 zeigt schematisch eine Kombination der Ausrichtungsdüsen **16** und der konzentrierenden Düsen **17**, wobei das Ausrichtungsdüsenauslass-Strömungsfeld und die Strömungsdimensionen mit dem Eintrittsströmungsfeld und den Strömungsdimensionen der konzentrierenden Düsen identisch sind. Ein gewisser Abstand zwischen den beiden Düsen ist erforderlich, um eine ausreichende Zeitspanne für die vollständige Koagulierung des NR-Filaments zu gewährleisten. Dieser Abstand hängt vom Durchmesser des NR-Filaments und der Strömungsgeschwindigkeit ab. Im Allgemeinen ist der Abstand, der für einen annehmbaren Koagulationsgrad erforderlich ist, bei Filamenten von geringerem Durchmesser und niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten geringer. Das Verhältnis des Koagulationsabstands zum Auslass/Einlassströmungsfeldsdurchmesser liegt bevorzugt im Bereich von etwa 5 bis etwa 100 und noch bevorzugter im Bereich von etwa 10 bis etwa 20. Die NR-Filamente werden in der kombinierenden Düse **18** unter Bildung eines NR-Multifilaments **19** kombiniert.

[0060] Aufgrund der starken extensionellen Strömung, die auf die eingedämmte Strömungsdüse aus Fig. 5 aufgebracht wird, ist der Durchmesser des koagulierten NR-Filaments typischerweise viel geringer als derjenige, der bei den bekannten Versionen des KS-Verfahrens hergestellt wird. Obwohl das eingedämmte Strömungsfilament eine höhere Festigkeit pro Einheit des Querschnittsbereichs aufweist, ist die Bruchbelastung des Filaments insgesamt geringer und die darauffolgende Handhabung eines Monofilaments schwierig. In derartigen Fällen werden feine fibröse Materialien gewöhnlich als Garne gehandhabt, um die Bruchbelastung um einen Faktor zu erhöhen, der der Anzahl von Monofilamenten im Garnquerschnitt ungefähr entspricht.

[0061] Da elektrochemische Anwendungen von Kohlenstoff-Nanoröhren als Bedienungselemente, Superkondensatoren, Energieauffangeräte und Wasserstoffspeichergeräte einen großen Oberflächenbereich erfordern, weist die äußerst hohe Dichte, die für durch KS gesponnene Fasern berichtet werden (Bernier et al. (Vortrag Dienstag E1 bei der Internationalen Konferenz der Wissenschaft und Technologie synthetischer Metalle, Gastein, Österreich, 15.–21. Juli 2000) daraufhin, dass dieses Anwendungen für aus der KS herrührende Nanoröhrenfasern unmöglich wären. Wir haben daher unerwarteterweise entdeckt, dass die durch Koagulation gesponnene HiPco-NR robuste elektromechanische Bedienungselemente bietet, nachdem sie thermisch getempert worden sind.

[0062] Das elektrochemische Schalten von durch Koagulation gesponnenen und getemperten Fasern ist in **Fig.** 2 gezeigt und in weiteren Einzelheiten in Beispiel 7 beschrieben. Fig. 2a zeigt graphische Darstellungen der Bedienungselementspannung bei einer thermisch getemperten, durch Koagulation gesponnenen EWNR-Faser in einer 1 molaren, wässrigen NaCl-Lösung im Laufe von Änderungen der aufgebrachten Spannung (im Vergleich mit einer gesättigten Kalomelelektrode, SCE) und von Ladestrom. Die aufgebrachte Spannung (im Vergleich mit SCE) beträgt ±1 Volt. Fig. 2b zeigt die erzeugte Beanspruchung in Abhängigkeit vom Scheitelwert zum Scheitelwert der aufgebrachten Spannung (symmetrisch gemessene Spannung von etwa 0 auf der SCE-Skala). Das ist der erste Beweis einer signifikanten elektromechanischen Erregung bei irgendei-

ner Kohlenstoff-Nanoröhrenfaser. Diese Entdeckung erlaubt eine Reihe von Anwendungen auf der Basis der Anwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren in flüssigen Elektrolyten, die einen hohen Oberflächenbereich erfordern.

[0063] Bedienungselemente, Superkondensatoren, Energieauffang- und damit verbundene elektrochemische Geräte auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren sind von Baughman et al. in Science 284, 1340–1344 (1999) und in einer gleichzeitig anhängenden Patentanmeldung beschrieben. Auch haben Tennet et al. die Anwendung von Platten von Kohlenstoff-Nanoröhren als Hochleistungs-superkondensatoren in der US-Patentschrift 6,031,711 beschrieben. Fig. 9 zeigt ein elektromechanisches Doppelschichtbedienungselement, das auch als Superkondensator wirkt. Jedes dieser Geräte umfasst mindestens zwei Elektroden **20**, **21** von denen mindestens eine Kohlenstoff-Nanoröhren umfasst, und mindestens einen Elektrolyten. Verschiedene Elektrolyte können zum Anwenden der getemperten Nanoröhrenfasern, -bänder und -garne in elektrochemischen Geräten, einschließlich Bedienungselementen, Superkondensatoren und Geräten für das Auffangen elektrischer Energie verwendet werden. Elektrolyte einer sehr hohen ionischen Leitfähigkeit (wie konzentriertes wässriges KOH und konzentrierte wässrige Schwefelsäure) werden für Geräte bevorzugt, die die schnellste Reaktion bieten. Wässrige Elektrolyte, die mindestens etwa 4 M wässriges H_2SO_4 oder 4 M wässriges KOH umfassen, werden besonders bevorzugt. wässrige Elektrolyte, die etwa 38 Gew.-% H_2SO_4 und Elektrolyte, die mehr als 5 M wässriges KOH umfassen, sind am bevorzugtesten. Für Fälle, wo ein großer Gerätereaktionsbereich wichtiger ist als die Geräteansprechrate, werden Elektrolyte mit großen Radoxfenstern bevorzugt, da ein erhöhter Spannungsbereich den erreichbaren Ansprechbereich des Geräts erhöht. Die bevorzugtesten organischen Elektrolyte umfassen Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Butylencarbonat, Diethylcarbonat, Dimethylencarbonat und Mischungen derselben mit Salzen wie $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$ und $Li(CF_3SO_2)_3C$.

[0064] Festkörperelektrolyte können ebenfalls vorteilhaft sein, da derartige Elektrolyte Ganzfestkörpergeräte ermöglichen. Noch bevorzugtere Festkörperelektrolyte auf organischer Basis sind feste Polymerelektrolyte auf der Basis von Polyacrylnitril (mit Salzen wie Kalium-, Lithium-, Magnesium-, oder Kupferperchlorat, $LiAsF_6$ und $LiN(CF_3SO_2)_2$). Noch bevorzugtere organische Lösungsmittel für diese Festkörper- und Gelelektrolyte umfassen Propylencarbonat, Ethylencarbonat, δ-Butyrolacton und Mischungen derselben. Bevorzugte Gel- oder elastomere feste Elektrolyte umfassen Lithiumsalz enthaltende Copolymere von Polyethylenoxid (aufgrund von Hochredoxstabilitätsfenstern, hohen elektrischen Leitfähigkeiten und erreichbaren elastomeren Eigenschaften), Elektrolyte auf der Basis des statistischen Copolymers Poly(epichlorhydrin-coethylenoxid), Phosphorsäure enthaltende Nylons (wie beispielsweise Nylon 6,10 oder Nylon 6) und hydratisierten Poly(vinylalkohol)/H_3PO_4. Andere bevorzugte Gelelektrolyte umfassen Polyethylenoxid und Elektrolyte auf der Basis von Polyacrylnitril mit Lithiumsalzen (wie $LiClO_4$) und Ethylen- und Propylencarbonatweichmachern. Die sogenannten "Polymer in Salz-"Elastomere (S. S. Zhang und C. A. Angell, J. Electrochem. Soc. 143, 4047 (1996)) werden ebenfalls für Bedienungselemente auf der Basis von Lithiumionen bevorzugt, da sie sehr hohe Lithiumionenleitfähigkeiten, elastomere Eigenschaften und ein breites Redoxstabilitätsfenster (4,5–5,5 V im Vergleich mit Li^+/Li) bieten. Bevorzugte Elektrolyte für Hochtemperaturbedienungselemente umfassen ionische Gläser auf der Basis von Lithiumionen leitenden Keramiken (superionische Gläser) (bis zu 2500°C), ionenausgetauschtes E-Aluminiumoxid (bis zu 1000°C, CaF_2 und ZrO_2/Y_2O_3 (bis zu 2000°C). Andere bevorzugte anorganische Feststoffelektrolyte sind AgI, AgBr und Ag_4RbI_5. Bevorzugte anorganische geschmolzene Salzelektrolyte für Hochtemperaturbedienungselemente umfassen Alkalimetallhalogenide (wie beispielsweise NaCl, KCl und Mischungen dieser Salze) und zweiwertige Metallhalogenide (wie beispielsweise $PbCl_2$). Bei einigen Anwendungen in Geräten ist es wünschenswert, verschiedene Elektrolyte in verschiedenen Teilen des Geräts zu verwenden. Beispielsweise kann der Elektrolyt, der in die Kohlenstoff-Nanoröhrenfaser, bzw. das -band, oder -garn eindringt, von dem Elektrolyt verschieden sein, der die Elektroden in dem Bedienungselement trennt. Beispielsweise kann der Elektrolyt innerhalb der EWNR-Faser ein Festkörperelektrolyt sein, der die mechanische Belastungsübertragung zwischen Nanoröhren verbessert, während ein flüssiger Elektrolyt für den Zwischenelektrodenraum gewählt werden kann, derart, dass die hohe Elektrolytleitfähigkeit dieses Elektrolyten die erreichbare Geschwindigkeitsleistung verbessert.

[0065] Die hier aufgezeigte Möglichkeit, im Wesentlichen von Verunreinigungen freie Nanoröhrenfasern und -bänder zu verspinnen, bedeutet, dass diese Fasern oder Bänder (entweder zusammen oder getrennt) unter Anwendung herkömmlicher Fasertechnologie zum Bilden von Garnen und gewobenen Artikel kombiniert werden können. Fig. 10 zeigt eine schematische Zeichnung eines typischen gewobenen Artikels aus Bändern ausgerichteter Kohlenstoff-Nanoröhren, die durch das verbesserte Koagulationsspinnverfahren hergestellt und durch Hitzebehandlung stabilisiert worden sind. In Fällen, wo es wünschenswert ist, ein Fixieren der Nanoröhrenstruktur zu bieten, wird das Tempern zum Eliminieren der Dimensionsunbeständigkeit der Nanoröhrenfasern im gesponnenen Zustand bevorzugt durchgeführt, nachdem die Nanoröhrenfasern, -bänder oder

-garne zum erwünschten Kohlenstoff-Nanoröhren enthaltenden Artikel verwoben, gewunden oder auf andere Weise konfiguriert worden sind.

[0066] Fasern oder Bänder, die als Garn kombiniert worden sind, können zum Maximieren der Geschwindigkeitsleistung elektrochemischer Geräte durch Minimieren der Trennung zwischen den beiden Elektroden (Arbeits- und Gegenelektroden), die für diese Geräte erforderlich sind, verwendet werden. Diese Verwendung von Fasern, Bändern oder Garnen, die durch das Koagulationsspinnverfahren hergestellt werden, kann durch folgende bevorzugte Ausführungsform der Erfindung erreicht werden: (1) Zwei oder mehrere Längen getemperter KS-Nanoröhrenfaser, -bänder oder -garn werden mit einem Festkörperelektrolyten, wie beispielsweise Phosphorsäure/Poly(vinylalkohol), einschließlich einer kontinuierlichen Beschichtung über der äußeren Faser- oder Bandoberfläche, imprägniert; (2) ein Arbeitselektrodenkontakt wird an einem Bruchteil dieser mit Elektrolyt imprägnierten Fasern, Bänder oder Garne befestigt und eine Gegenelektrode kontaktiert die übrigen dieser mit Elektrolyt imprägnierten Fasern, Bänder oder Garne; und (3) diese Arbeits- und Gegenelektroden-Nanoröhrenelemente (zusammen mit Elektrolyt, der diese Elemente ionisch verbindet) werden in einer Geometrie, die für die spezifische angezielte Geräteanwendung geeignet ist, kombiniert. Beispiele spezifisch bevorzugter Geometrien sind (a) eine parallele, gerade Anordnung dieser Elemente, bei der die Arbeitselektrodenelemente zwischen den Gegenelektrodenelementen am bevorzugtesten so dispergiert sind, dass die durchschnittliche Trennung zwischen Elektrodenelementen verschiedener Typen minimiert wird, und (b) eine gewundene Anordnung dieser Elektrodenelemente, die durch Winden der beiden oder mehreren Elektrodenlängen gleichzeitig oder sequentiell auf einen Dorn erhalten worden ist unter Bildung eines hohlen zylindrischen Körpers, der zwei oder mehr ineinander eindringende Elektroden oder zwei oder mehrschichtige Elektroden umfasst. Für eine andere bevorzugte Geometrie können die beiden oder mehreren Längen von mit Elektrolyt imprägnierten und beschichteten NR-Fasern, -bändern oder -garn zu einem Tuch gewoben werden, das zwei oder mehr einander durchdringende Elektroden umfasst. Elektrische Verbindungen können geeigneterweise auf verschiedene Weisen wie beispielsweise Weben der Arbeits- und Gegenelektrodenelemente in orthogonalen Richtungen zu einem gewobenen Tuch hergestellt werden, derart, dass getrennte elektrische Verbindungen getrennt hergestellt und für diese Richtungen beibehalten werden können.

[0067] Diese dabei konfigurierten Elektrodenelemente, die Kohlenstoff-Nanoröhrenfasern, -bänder oder -garne umfassen, können als verschiedene Typen elektrochemischer Geräte verwendet werden. Die bevorzugtesten dieser Geräte sind Bedienungselemente und Superkondensatoren. Eine derartige Verwendung von Nanoröhrenfaser, -bändern und -garnen ermöglicht die multifunktionelle Anwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren. Beispielsweise könnte das Hemd eines Soldaten, das aus dem oben beschriebenen Tuch gewoben ist, dazu benutzt werden, sowohl eine strukturelle Funktion als auch eine Energiespeicherfunktion (Superkondensator) zu bieten.

[0068] Die nichtgetemperten, durch KS gesponnenen Filamente können geschmeidiger sein, als sie im hitzebehandelten Zustand sind (besonders, wenn die ungetemperten Fasern absorbiertes Wasser enthalten) und in einigen Fällen hat es sich vorteilhaft erwiesen, den Temperungsschritt bis nach dem Aufwickeln, Weben oder anderen Auflegeschritten zu verzögern. In diesem Fall muss der Elektrolyt innerhalb der porösen Struktur nach der Hitzbehandlung positioniert werden und isolierende Scheider müssen in die gewundenen oder gewobenen Strukturen eingearbeitet werden. Derartige Scheider können Schichten von Glas- oder Keramikfaser oder -garn umfassen, die zwischen die NR-Fasern gewunden oder gewoben werden. Wie im Falle der Faser, Bänder oder Garne im gewobenen Zustand, liegt die Temperungstemperatur für gewundene oder gewobene Artikel bevorzugt im Bereich zwischen etwa 200°C und etwa 2100°C und noch bevorzugter im Bereich zwischen etwa 400°C und 1200°C. In einigen Fällen wird der Temperungsschritt vorteilhafterweise so ausgeführt, dass der gewundene Körper oder das gewobene Tuch sich in einem Spannungszustand befindet. Auf diese Weise kann eine gewundene zylindrische Hülle mit geschlossenen Enden unter Anwendung von Innendruck zum Bilden eines Spannungszustands innerhalb der Hülle getempert werden.

[0069] Fig. 11 zeigt eine schematische Zeichnung eines gewundenen Artikels von Bändern von ausgerichteten Kohlenstoff-Nanoröhren, die durch das verbesserte Koagulationsspinnverfahren hergestellt und durch Hitzebehandlung stabilisiert worden sind. Die Kohlenstoff-Nanoröhren **22** werden um einen Dorn **23** herumgewunden. Die gewundene Struktur **24** kann von dem Dorn **23** entweder vor oder nach der Hitzebehandlung entfernt werden.

[0070] Die erfindungsgemäße Nanoröhrenstruktur kann für die Speicherung von Gasen wie Wasserstoff verwendet werden. Kohlenstoff-Nanoröhren sind dafür bekannt, dass sie Wasserstoff effizient speichern (M. S. Dresselhaus et al., MRS Bulletin 24, 45–50 (1999)) und die Faser- oder Bändergeometrie ist für diese Anwendung gut geeignet, weil sie die Nanoröhren an Ort und Stelle hält (d.h. die Nanoröhren werden nicht zusammen

mit dem Wasserstoff herausgezogen, wenn der Wasserstoff aus dem Speichergefäß genommen wird). Das Gasspeichersystem kann ein ringförmiger Nanoröhrenkörper sein, der durch Winden der Nanoröhrenfaser oder des Nanoröhrenbands auf einem Dorn hergestellt wird. Der ringförmige Körper würde in einem zylindrischen Druckgefäß mit einer Gaseinlass-/Auslassöffnung gehalten. Eine äußere oder innere Heizvorrichtung würde für das Desorbieren des gelagerten Gases verwendet.

[0071] Die Bedienungselemente, die durch die erfindungsgemäßen Fasern, Bändern und Garne ermöglicht werden, können für die Umwandlung elektrischer Energie in mechanische Energie verwendet werden. Die Anwendungen für diese mechanischen Bedienungselemente sind vielfältig und umfassen beispielsweise Robotergeräte, Hochtemperaturluftströmungsventile für Flugzeugmotoren, optische Schalter für optische Faserverbindungen, einstellbare Bauelemente für die Vibrationsunterdrückung und das Vermeiden des Versagens, Phasenschieber für optische Gyroskope, elektronische Präzisionsgyroskope und künstliche Muskeln für Raumanzüge. Diese elektromechanischen Bedienungselemente, die durch Ausführungsformen der Erfindung hergestellt werden, können (a) hochspannungsbildende Möglichkeiten (b) hochgravimetrische und volumetrische Arbeitsmöglichkeiten pro Zyklus und (c) hochvolumetrische und gravimetrische Krafterzeugungsmöglichkeiten bieten. Auch können die Bedienungselemente der bevorzugten Ausführungsformen bei geringen Spannungen funktionieren, was Ersparnisse bezüglich der Geräteelektronik bietet, potentielle Sicherheitsgefahren vermeidet und elektromagnetische Störungswirkungen minimiert.

[0072] Die Kohlenstoff-Nanoröhren der erfindungsgemäßen Ausführungsformen können auch zum Führen hoher Stromstärken verwendet werden. Diese Möglichkeit des Führens hoher Stromstärken ist das Resultat der Kombination ihrer ziemlich hohen elektrischen Leitfähigkeit und ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit und hohen Wärmebeständigkeit (was das beträchtliche Erhitzen und Leiten erzeugter Hitze aus den Fasern ermöglicht). Die erfindungsgemäßen Ausführungsformen, die die erfindungsgemäßen NR-Fasern als Windungen auf einem Dorn (nach wahlweisem Thermofixieren auf dem Dorn) bereitstellen, ermöglichen eine bevorzugte Verwendung der Kohlenstoff-Nanoröhren als Motorenwindungen, elektromagnetische Windungen und für das Winden von Transformatoren.

[0073] Folgende Beispiele werden bereitgestellt, um die Erfindung noch spezifischer zu veranschaulichen und sollten nicht als den Umfang der Erfindung einschränkend aufgefasst werden.

BEISPIEL 1

[0074] Dieses Beispiel zeigt die erfolgreiche Anwendung des Koagulationsspinnens zum Herstellen langer EWNR-Filamente, die im Wesentlichen von Verunreinigungen frei sind. Die verwendeten HiPco-Nanoröhren wurden durch den Hochdruck-Kohlenmonoxidweg, der von R. E. Smalley et al. in der Internationalen Anmeldung Nr. PCT/US99/25702 beschrieben ist, hergestellt. Die Charakterisierung dieses Materials durch Raman-Spektroskopie zeigte einen Nanoröhrendurchmesser von etwa 0,84 nm. Eine Menge der Nanoröhrenmischung von 15 g, die 0,4% (0,060 g) HiPco ENWR und 1,2% (0,18 g) Tensid in 98,4% (14,76 g) destilliertem Wasser enthält, wurde zubereitet. Das verwendete Tensid war Natriumdodecylsulfat (SDS 151-21-3, das von ICN Biomedical, Aurora OH erworben worden war). Die Mischung wurde etwa 15 Minuten lang durch einen Beschaller, Modell BRANSON 350 von 20 kHz, der von Branson Ultrasonic Corporation, Danbury CT erworben worden war, beschallt. Die Beschallung der NR/Tensid/Wassermischung wurde in einer Glasflasche (Innendurchmesser 25 mm) von 21 cm^3 durchgeführt, die in ein kaltes Wasserbad gestellt wurde, um das Erhitzen der Probe während der Ultrabeschallung zu minimieren. Die Beschallung (unter Anwendung des Ultraschallgeräts von 12,7 mm mit flacher Standardspitze) wurde durch Einschieben der Spitze des Beschallungsgeräts einen Zentimeter tief in die NR/Tensid/Wassermischung erreicht. Die Ausstoßkontrolle des obigen Beschallungsgeräts wurde auf 3 eingestellt; die Arbeitsweise wurde auf pulsierend mit der Einstellung von 0,7 Sekunden auf AN/0,3 Sekunden auf AUS angestellt; der Prozesszeitsteller wurde auf 15 min. eingestellt und die gesamte schätzungsweise Eingabekraft betrug 30 Watt. Der Beschallungsschritt führte zu einer beständigen, homogenen kolloidalen Suspension. Zur Verwendung als Koagulationsbad wurde eine Lösung von Poly(vinylalkohol) (PVA) von 5 Gew.-% durch Kombinieren von 50 g Fluka PVA (Molmasse 49000, Katalog Nr. 8138) mit 950 g destilliertem Wasser, Erhitzen auf 70°C und Mischen für etwa 2 h hergestellt. Diese PVA Lösung wurde in einen Glaszylinder (100 mm im Durchmesser und 50 mm hoch und konzentrisch auf einem Drehtisch befestigt) eingegeben. Eine Edelstahlnadel wurde zum Einspritzen der Spinnlösung in das Koagulationsbad verwendet. Die Nadel, von (Popper & Sons, Inc erworben, Katalog Nr. 7181, 150 mm lang, 0,80 mm Außendurchmesser, 0,50 mm Innendurchmesser) wurde geschliffen, um ein flaches senkrechtes Auslassende zu erhalten. Die Einspritznadel wurde so gebogen, dass die Spinntinte parallel zur Badoberfläche eingespritzt werden konnte. Die Einspritzstelle der Spinntinte befand sind im Radius von 35 mm vom Mittelpunkt der zylindrischen Schale entfernt, etwa 10 mm unterhalb der Oberfläche der PVA-Lösung und parallel zum Boden der Schale. Der Glas-

zylinder, der die PVA-Lösung enthielt, wurde mit 30 UpM rotiert. Die angewendete Geschwindigkeit von 1,67 ml/Minute für das Einspritzen der Spinnlösung in das Koagulationsbad wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe, Modell 200, Serie KD von Scientific mit einer Spritze eines Innendurchmessers von 10,25 mm erreicht. Nachdem eine laminare Drehströmung eingestellt worden war, wurde die Spritzenpumpe angestellt und die Nanoröhrenlösung in einer Richtung parallel zur eingestellten Strömungsrichtung eingespritzt. Durch Koagulation von Nanoröhren aus der Nanoröhrenlösung wurde ein kontinuierliches spirales Band innerhalb der PVA-Lösung gebildet. Das Band wurde daraufhin in Wasser gewaschen und an der Luft unter Bildung von Nanoröhrenfilamenten getrocknet. Die Einzelheiten des Faserwaschens und -trocknens sind wie folgt: Das Band wurde sorgfältig aus der PVA-Lösung in ein Bad von destilliertem Wasser übertragen und 2 h lang dort ohne Rühren oder Inbewegunghalten gelassen. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt, wobei jedes Mal ein frisches Wasserbad verwendet wurde. Das gewaschene Band wurde dann an einem Metallhacken befestigt und mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 mm/h aus dem Wasser gezogen. Das so gebildete getrocknete Nanoröhrenfilament hatte einen im Wesentlichen runden Querschnitt mit einem Durchmesser von etwa 0,050 mm.

BEISPIEL 2

[0075] Das KS-Verfahren aus Beispiel 1 war nicht erfolgreich, wenn die EWNR, die für die Spinnlösung verwendet wurden, aus hochreinen EWNR bestanden, die durch Reinigung von durch Kohlelichtbogen synthetisiertem, Nanoröhren enthaltendem Ruß erhalten wurden. Diese gereinigten Kohlenstoff-Nanoröhren wurden von CarboLex, Inc., Universität von Kentucky, Lexington, KY erhalten. Die Nanoröhrensuspension wurde hergestellt, beschallt und genau wie in Beispiel 1 versponnen. Das Spinnen führte nicht zur Bildung kontinuierlicher Bänder oder Filamente. Stattdessen zerbrach der eingespritzte Strom der Nanoröhrensuspension in kurze Länge auf das Einspritzen in das PVA-Bad hin.

BEISPIEL 3

[0076] Das KS-Verfahren aus Beispiel 1 war nicht erfolgreich, wenn die EWNR, die für die Spinnlösung verwendet wurden, aus hochreinen EWNR bestanden, die durch Reinigung von durch Laserverdampfung hergestelltem, Nanoröhren enthaltendem Ruß erhalten wurden. Diese chemisch gereinigten Kohlenstoff-Nanoröhren wurden von tubes@rice, Universität Rice gekauft und bestanden hauptsächlich aus Nanoröhren mit einem Durchmesser von etwa 1,2 bis 1,4 nm. Die Nanoröhrensuspension wurde hergestellt, beschallt und genau wie in Beispiel 1 versponnen. Das Spinnen führte nicht zur Bildung kontinuierlicher Bänder oder Filamente. Stattdessen zerbrach der eingespritzte Strom der Nanoröhrensuspension in kurze Länge auf das Einspritzen in das PVA-Bad hin.

BEISPIEL 4

[0077] Das KS-Verfahren aus Beispiel 1 war nicht erfolgreich, wenn die EWNR, die für die Spinnlösung verwendet wurden, aus chemisch gereinigten EWNR bestanden, die durch Reinigung von Material erhalten wurden, das durch katalytische Zersetzung von Methan bei 1000°C über gut dispergierten Metallteilchen, die auf Zeolith getragen wurden, synthetisiert wurde. Die Nanoröhrensuspension wurde hergestellt, beschallt und genau wie in Beispiel 1 versponnen. Das Spinnen führte nicht zur Bildung kontinuierlicher Bänder oder Filamente. Stattdessen zerbrach der eingespritzte Strom der Nanoröhrensuspension in kurze Länge auf das Einspritzen in das PVA-Bad hin.

BEISPIEL 5

[0078] Folgendes ist ein weiteres Beispiel des Spinnens von Kohlenstoff-Nanoröhren, die im Wesentlichen von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen frei sind und einen außerordentlich hohen Modul und eine außerordentliche Festigkeit im Vergleich mit Nanoröhrenfasern des Stands der Technik aufweisen. Der erhaltene Modul (25 GPa) ist etwa 25 mal höher als derjenige, der normalerweise für Platten von Kohlenstoff-Nanoröhren erhalten wird und etwa zweimal so hoch wie der höchste Modul von Kohlenstoff-Nanoröhrenfasern, die durch die Technologie des Stands der Technik gesponnen werden. Man glaubt, dass ein Grund für diese wesentliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in der gegenwärtigen Verwendung einer Spezialspinndüse besteht, die so konstruiert ist, dass die Nanoröhrenausrichtung in den gesponnenen Fasern zu erhöht wird. Mit Ausnahme der folgenden Charakteristiken waren die Spinnlösung und das Spinnverfahren die gleichen wie für Beispiel 1. Zur Verbesserung des Verfahrens von Beispiel 1 wurde auf die Beschallung hin die Spinnlösung zweimal durch zwei Lagen von Metallmaschenware, die einen Durchmesser von 25 mm und Öffnungen von 0,25 mm aufwies, filtriert. Der Vorteil der Verwendung dieses Filtriervorgangs bestand darin, nicht dispergierte Klumpen von Nanoröhren zu eliminieren, die den Beschallungsprozess überlebt hatten, was zu ab und zu auf-

tretenden Unregelmäßigkeiten in den in Beispiel 1 hergestellten Fasern führte. Außerdem wurde eine Scherströmungsinjektionsdüse mit kegelförmigem Querschnitt (vergleiche Fig. 4) an dem Ende der Einspritznadel befestigt. Der Teil der Düse, der in Kontakt mit der Lösung stand, hatte folgende Dimensionen: einen Einlassdurchmesser von 0,84 mm, einen Auslassdurchmesser von 0,38 mm und eine Länge von 7,62 mm. Andere Änderungen im Vergleich mit Beispiel 1 waren wie folgt: Die Koagulation wurde mit einer höheren Geschwindigkeit von 50 Upm rotiert und das Waschen des koagulierten Bands erfolgte 16 Stunden lang in einem Bad aus destilliertem Wasser. Die aus dem Wasserbad gezogene getrocknete Faser war im Wesentlichen rund und hatte einen Querschnittsdurchmesser von 0,03 mm. Der gemessene Modul der trockenen Faser betrug 25 GPa, die Zugfestigkeit bei Bruch betrug 273 GPa und die Dehnungsspannung beim Bruch betrug etwa 6%.

BEISPIEL 6

[0079] Dieses Beispiel zeigt die Unbeständigkeit von Fasern im gesponnenen Zustand in einem wässrigen Elektrolyten und die Verwendung des Wärmetemperns zum Eliminieren dieser Unbeständigkeit. Es zeigt auch den hohen extentionellen Elastizitätsmodul von Fasern, die aus HiPco-Nanoröhren koagulationsgesponnen worden waren, im Vergleich mit einem Hochqualitäts-Bucky-Papier (dessen Elastizitätsmodul typischerweise etwa 1 GPa beträgt). Die Faser wurde aus einer wässrigen Suspension, die 0,4% Nanoröhren und 1,2% SDS enthielt, durch das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren gesponnen. Nach dem Spinnen wurde die Faser in Wasser gewaschen und durch langsames Herausziehen aus dem Wasserbad getrocknet. Der Querschnittsbereich der hergestellten Faser lag im Bereich von 0,0005 bis 0,0026 mm^2, wie durch optische Mikroskopie bestimmt. Die Hitzbehandlung des Materials wurde in einem mit Titan gegetterten Röhrenofen mit strömender Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 1080°C für 1 Stunde durchgeführt. Das Messen der Kraft-Dehnungsabhängigkeiten und des Young-Moduls wurde unter Umgebungsbedingungen mit Hilfe eines dynamischen thermomechanischen Lastanalysators von Seiko Instruments, TMA/SS120C, durchgeführt. Es wurden zwei Tests an der gleichen Faser für zubereitete sowie getemperte Materialien durchgeführt. Zuerst wurde die Faser an der Luft getestet und es wurden die Daten bezüglich des Trockenmoduls erhalten. Dann wurde die Faser, während sie immer noch an dem TMA-Probehalter befestigt war, in entionisiertes Wasser eingegeben, 10 Minuten lang nass gehalten und ein zweites Mal gemessen. Der zweite Test ergab Daten bezüglich des Nassmoduls. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Modulergebnisse

Material	Trockenmodul (GPa)	Nassmodul (GPa)
Faser im Zubereitungszustand	16,8	0
Getemperte Faser	11,2	7,1

[0080] Die Faser im hergestellten Zustand absorbiert Wasser ohne Weiteres und quillt auf mehrere Male ihren Durchmesser im Trockenzustand auf. Wegen des Aufquellens im Nasszustand verlängert sich die Faser und verliert ihre Integrität unter einer geringen Belastung. Der Nassmodul für die Faser im hergestellten Zustand lag unterhalb der Empfindlichkeit unserer Maschine und liegt in der Nähe von null. Das thermische Tempern eliminierte das Aufquellen, das zu diesem im Wesentlichen vollständigen Verlust des Moduls in Wasser oder in einem wässrigen Elektrolyten führte. Das Tempern der Fasern im gesponnen Zustand bei 100°C für eine Stunde führte nicht zum Eliminieren des Aufquellens des Faserdurchmessers und des Verlusts mechanischer Eigenschaften, wenn die Fasern in Wasser eingetaucht werden. Diese bei 100°C getemperten Fasern verdoppelten ihren Durchmesser, wenn sie in Wasser eingetaucht wurden. Jedoch führte das Tempern der Fasern im gesponnen Zustand bei 200°C für eine Stunde zu getemperten Fasern, deren Durchmesser sich um weniger als 10% änderte, wenn sie in Wasser eingetaucht wurden.

BEISPIEL 7

[0081] Dieses Beispiel veranschaulicht die typische elektromechanische Reaktion (Krafterzeugungsfähigkeit) thermisch getemperter durch Koagulation gesponnener Nanoröhrenfasern in wässrigem 1 M NaCl-Elektrolyt. Diese Reaktion zeigt, dass diese thermisch getemperten, durch Koagulation gesponnen Fasern bei Bedienungselementanwendungen und bei anderen elektrochemischen Anwendungen, die einen hohen Oberflächenbereich erfordern, angewendet werden können. Aufgrund der Unbeständigkeit von KS-Nanoröhrenfasern des Stands der Technik konnten diese Fasern nicht für elektrochemische Anwendungen verwendet werden.

Die für das Testen verwendete Faser wurde durch den im Beispiel 1 beschriebenen Spinnvorgang hergestellt und bei einer Temperatur von 1080°C, wie in Beispiel 6 skizziert, getempert. Der Querschnittsbereich der Faser, der durch optische Mikroskopie bestimmt wird, entsprach 0,0013 mm^2. Die elektrochemisch erzeugte Kraft in diesen Fasern wurde unter Anwendung eines empfindlichen Kraftwandlers gemessen, der demjenigen ähnlich ist, der in einer Hochpräzisionsanalysenwaage verwendet wird. Die gemessene Kraftänderung wurde durch den Querschnittsbereich der Faser normalisiert, um die durch das Bedienungselement erzeugte Belastung zu ergeben. Die Faser (die an den Arm eines Kraftumwandlers befestigt war) wurde in wässrige 1 M NaCl-Lösung eingegeben, unter konstanter Belastung von 4 MPa gestreckt und einem periodischen Potential bei einer Frequenz von 0,03 Hz unterworfen. Das Potential (gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode, SKE, gemessen) war ein Quadratwellenpotential, das mit Hilfe eines Potentiostats PC4 von Gamry Instruments aufgebracht wurde. Die Nanoröhrenfaser und ein Pt-Maschenwerk wirkten jeweils als Arbeits- und Gegenelektroden. Die typische elektromechanische Reaktion der Faser, bei einer Spannungsamplitude von 1 V im Vergleich mit SCE aufgezeichnet, ist im linken Teil von **Fig.** 2 gezeigt. Die Reaktion folgt der Wellenform des aufgebrachten elektrischen Potentials mit einer Belastungsamplitude von 2,1 MPa, was einer Potentialänderung von 2 V (von 1 V auf –1 V) entspricht. Die Belastungsamplitude erwies sich als der Spannungsamplitude proportional, wobei die Neigung der Abhängigkeit etwa 0,9 MPa/V, wie auf der rechten Seite von **Fig.** 2 gezeigt, betrug.

BEISPIEL 8

[0082] Dieses Beispiel veranschaulicht den dramatisch vergrößerten Bereich spinnbarer Zusammensetzungen, die durch die erfindungsgemäßen Ausführungsformen, bei denen die HiPco-Nanoröhren verwendet werden, erhalten werden. Wie in **Fig. 3** gezeigt, war es möglich, Fasern über den Nanoröhren-Zusammensetzungsbereich von mindestens 0,2 bis 0,5% und bei Tensidkonzentrationen, die nur mindestens 0,6 bis mindestens 3%, betrugen, zu spinnen.

[0083] Man sollte sich im Klaren darüber sein, dass die obige Beschreibung und spezifischen Ausführungsformen, die hier gezeigt werden, nur für den besten Modus der Erfindung und die Prinzipien derselben veranschaulichend sind und dass Modifikationen und zusätzliche Veränderungen durch die mit dem Stand der Technik vertrauten Fachleute ohne Weiteres durchgeführt werden können, ohne vom Geiste und dem Umfang der Erfindung abzuweichen, bezüglich dessen man sich im Klaren ist, dass er nur durch den Umfang der beiliegenden Ansprüche beschränkt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren für die Herstellung einer Kohlenstoffnanoröhrenfaser, eines -bands oder einer -garnstruktur, das folgende Schritte umfasst:
Bilden einer ersten Flüssigkeit umfassend eine gleichförmige Suspension von Kohlenstoffnanoröhren und ein Tensid in Wasser;
Koagulationsspinnen des Suspension durch Einspritzen der ersten Flüssigkeit als Strahl in eine zweite Koagulationsflüssigkeit enthaltend ein Polymer, wobei der Strahl in einer Öffnung von abnehmendem Durchmesser gebildet wird und aus einem röhrenförmigen Kanal von abnehmendem Durchmesser in einen ringförmigen Strom der zweiten Koagulationsflüssigkeit eingespritzt wird, die koaxial mit dem Strahl fließt und ihn umgibt, um ein konvergierendes Fließfeld in der Nähe der Einspritzstelle in die zweite Koagulationsflüssigkeit zu erzeugen, um die Faser, das Band oder die Garnstruktur zu bilden; und Entfernen eines Hauptteils der koaxial fließenden Koagulationslösung durch einen Abschnitt einer Fließröhre mit poröser Wand, die sich stromabwärts von dem konvergierenden Fließfeld befindet; und
Tempern der Struktur bei einer Tempertemperatur oder -temperaturen, die ausreicht bzw. ausreichen, um die Struktur gegen Aufquellen und Verlust mechanischer Festigkeit bei Eintauchen in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit zu stabilisieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Struktur eine Faser, ein Band oder Garn ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Wasser oder die andere Flüssigkeit als Komponente eines Elektrolyts verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Tempertemperatur ein Maximum zwischen ca. 200°C und ca. 2100°C aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Kohlenstoffnanoröhren Einwand-Kohlenstoffnanoröhren umfassen, die einen durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von ca. 0,6 nm bis ca. 0,9 nm auf-

weisen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, wobei die Kohlenstoffnanoröhren Einwand-Kohlenstoffnanoröhren umfassen, die eine bimodale Durchmesserverteilung mit einem ersten Peak, der in einem Bereich von ca. 0,6 nm bis ca. 0,9 nm zentriert ist, und einem zweiten Peak mit einem größeren Durchmesser im Bereich von ca. 1,0 nm bis ca. 2,0 nm aufweisen.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, wobei die Suspension von Kohlenstoffnanoröhren ein Tensid, Wasser und Nanoröhren umfasst, die durch durch Metallteilchen katalysierte Disproportionierung von Kohlenmonoxid synthetisiert werden.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, wobei das Tensid Natriumdodecylsulfat ist und die polymerhaltige Lösung Poly(vinyl)alkohol enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Strahl in einer Öffnung gebildet wird, die einen Querschnitt aufweist, der weder rund, noch elliptisch, noch viereckig, noch rechteckig ist, und der Strahl aus einem Röhrenkanal von abnehmendem Durchmesser in einen ringförmigen Strom der zweiten Koagulationsflüssigkeit eingespritzt wird, die koaxial mit dem Strahl fließt und ihn umgibt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zwei oder mehr Flüssigkeitsströme, von denen jeder eine Nanoröhrenstruktur in der Koagulationsflüssigkeit enthält, zu einem einzigen Fließstrom kombiniert werden, der zwei oder mehr Nanoröhrenstrukturen enthält.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

Strukturen von Kohlenstoffnanoröhren

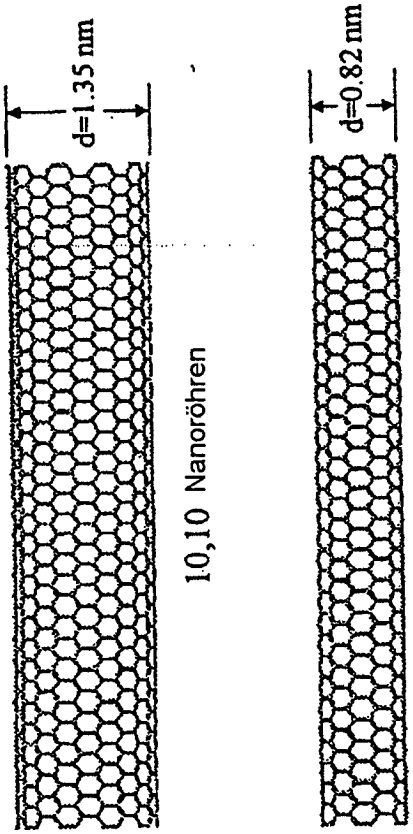


FIG. 2b

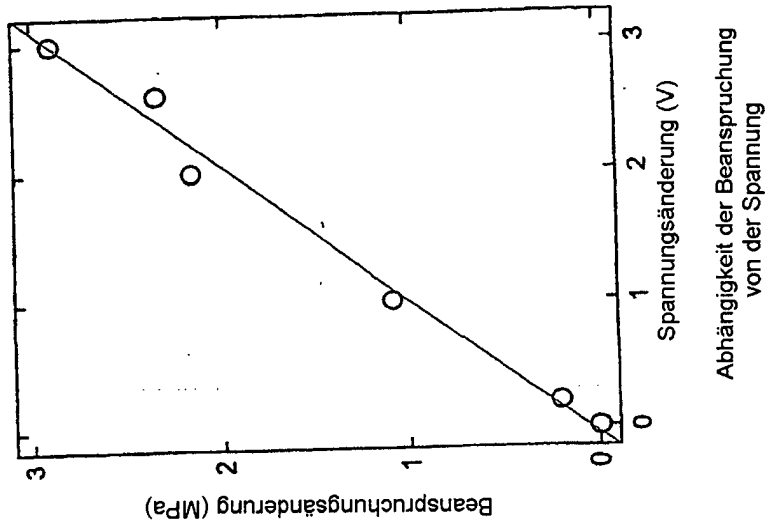

Beanspruchungsänderung (MPa)
Spannungsänderung (V)
Abhängigkeit der Beanspruchung von der Spannung

FIG. 2a

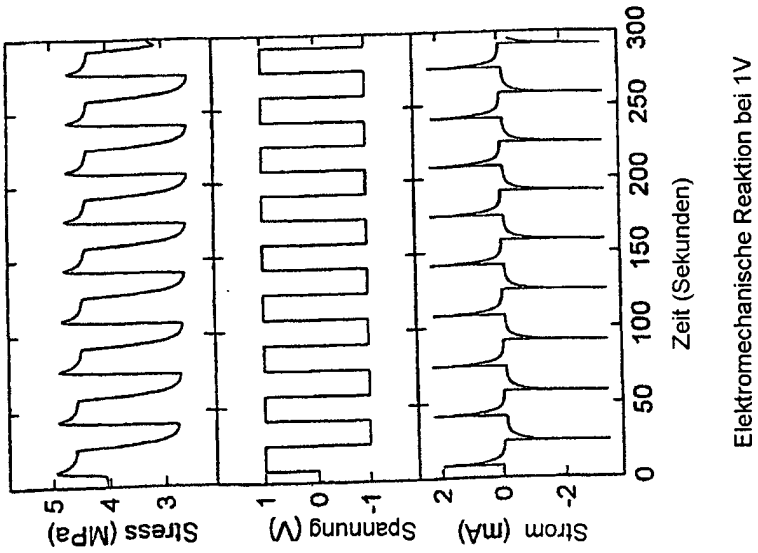

Stress (MPa)
Spannung (V)
Strom (mA)
Zeit (Sekunden)
Elektromechanische Reaktion bei 1V

FIG. 3

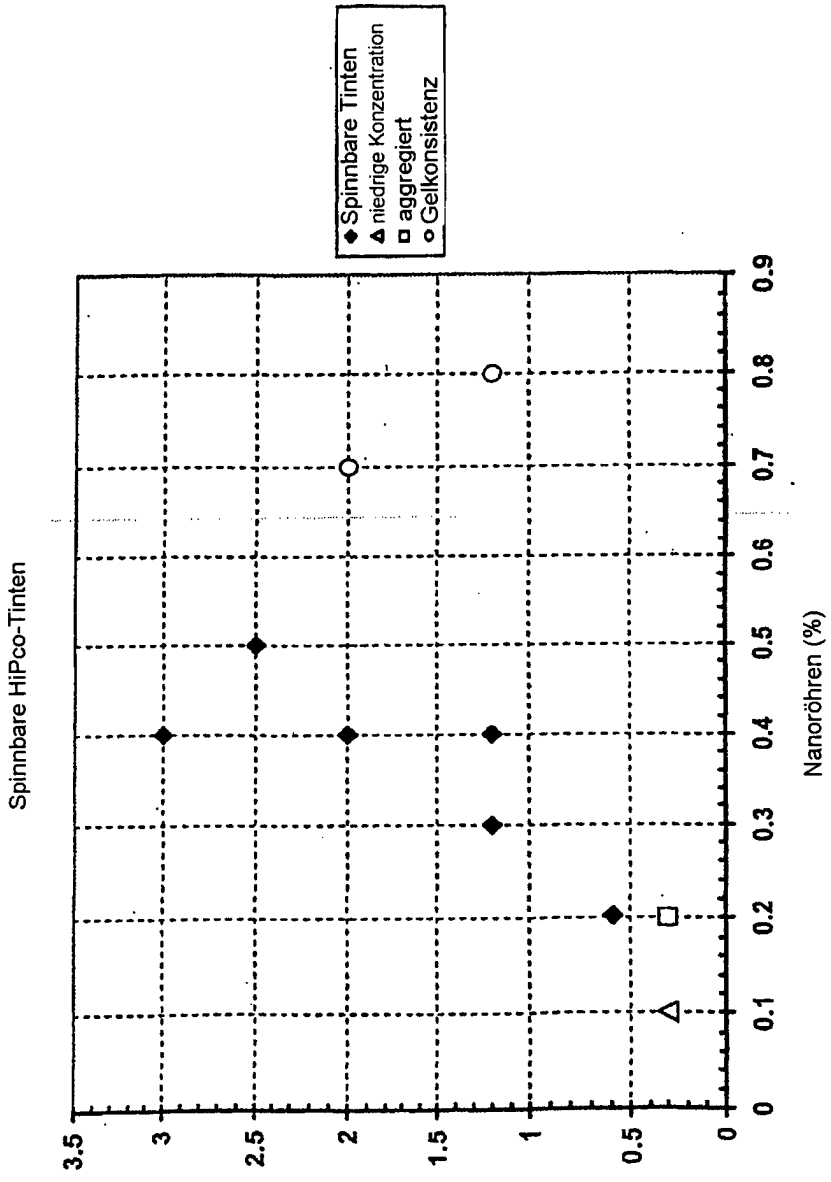

Spinnbare Tinten
niedrige Konzentration
aggregiert
Gelkonsistenz
Spinnbare HiPco-Tinten
Nanoröhren (%)
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9

FIG. 4

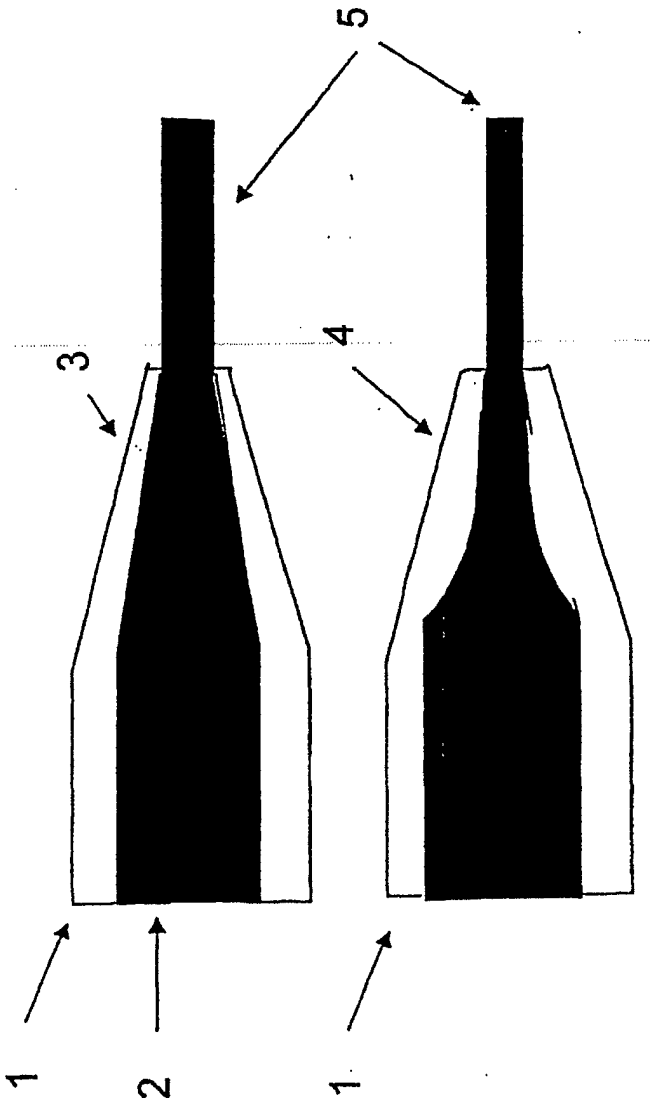


FIG. 5

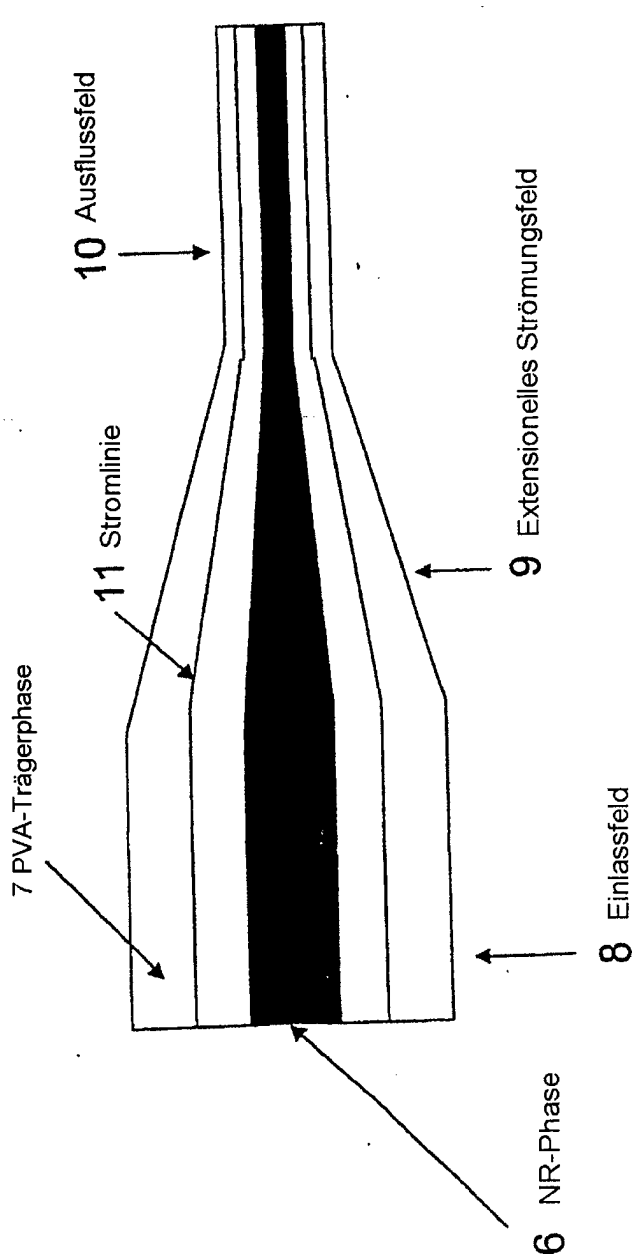

10 Ausflussfeld
11 Stromlinie
9 Extensionelles Strömungsfeld
7 PVA-Trägerphase
8 Einlassfeld
6 NR-Phase

FIG. 6

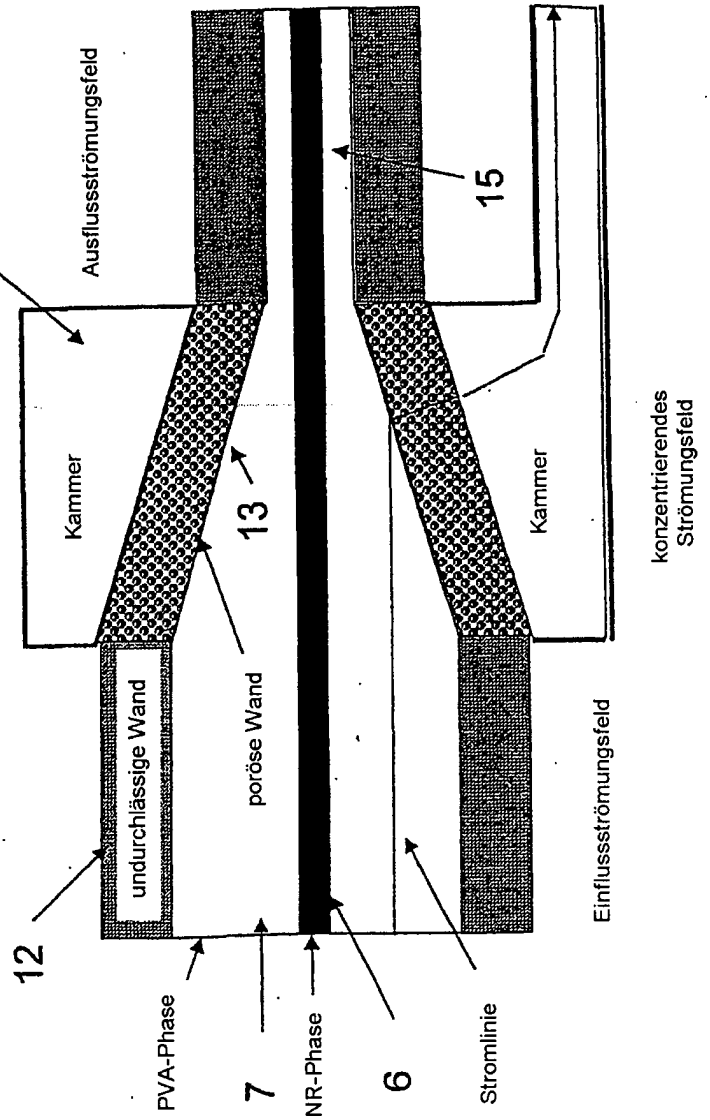

14
Ausflussströmungsfeld
15
Kammer
13
Kammer
konzentrierendes Strömungsfeld
undurchlässige Wand
poröse Wand
12
Einflussströmungsfeld
PVA-Phase
7
NR-Phase
6
Stromlinie

FIG. 7

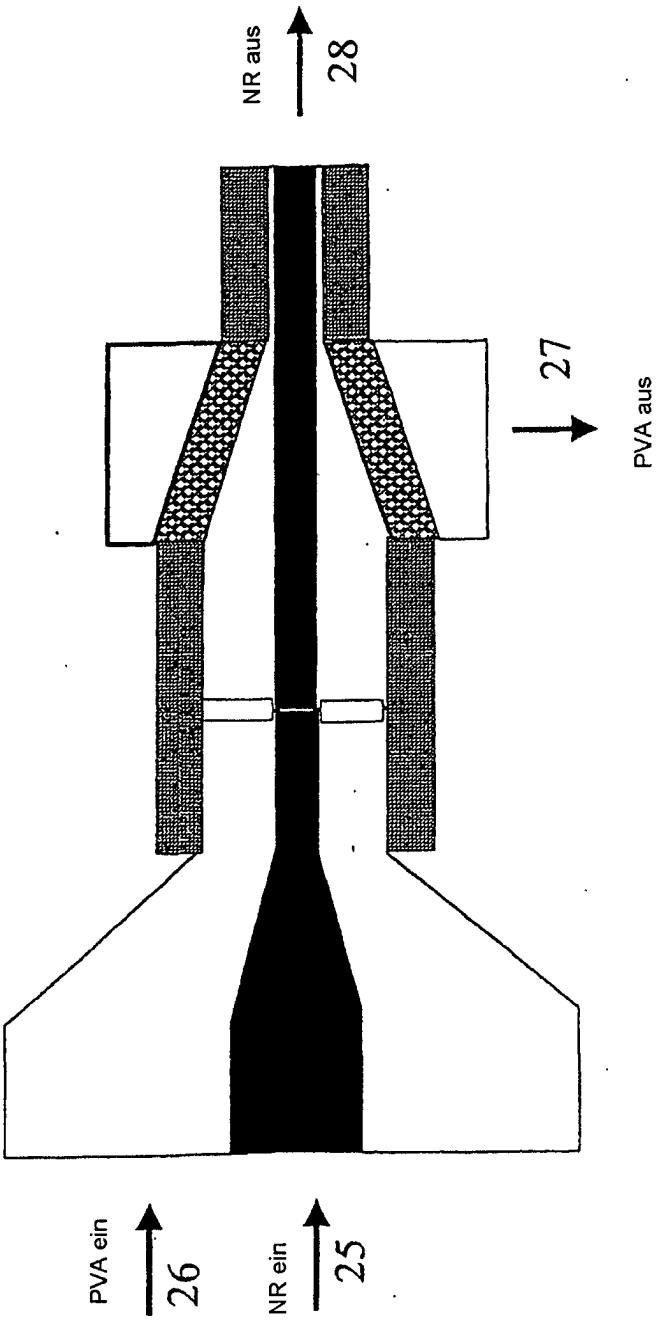


FIG. 8

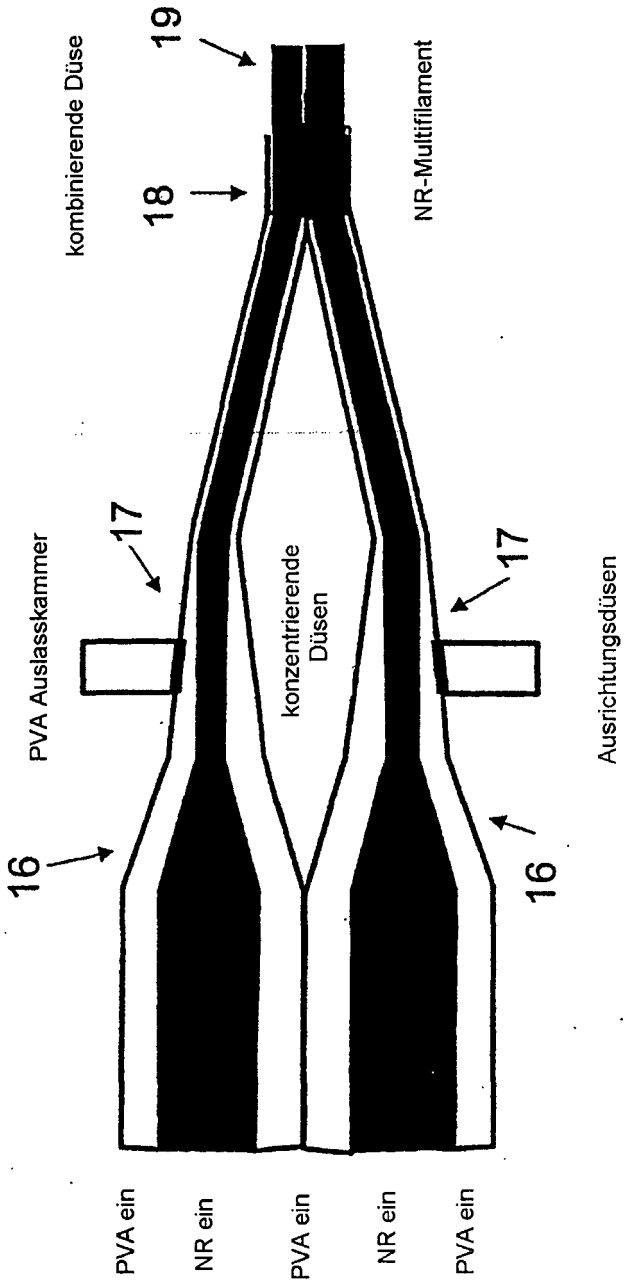

19
kombinierende Düse
18
NR-Multifilament
17
PVA Auslasskammer
konzentrierende Düsen
17
Ausrichtungsdüsen
16
16
PVA ein
NR ein
PVA ein
NR ein
PVA ein

FIG. 9

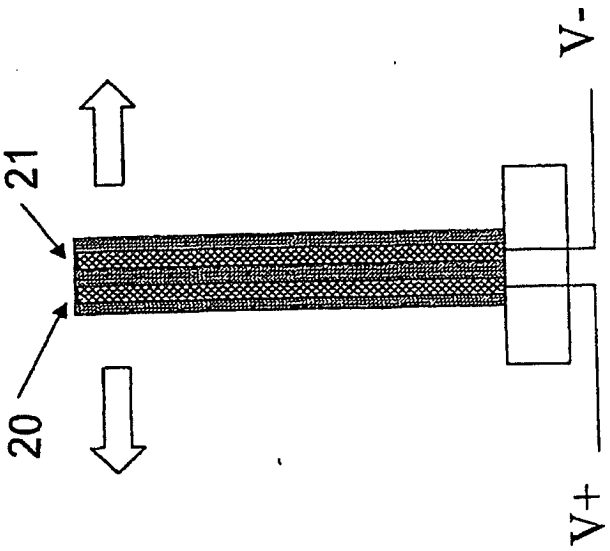


FIG. 10

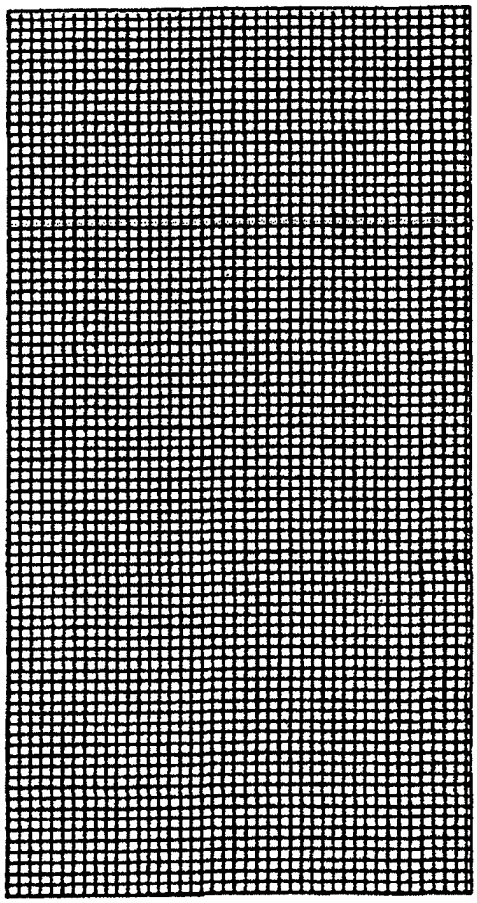


FIG. 11

