

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **217458**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **392239**

(51) Int.Cl.
C01B 31/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01F 3/12 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **26.08.2010**

(54)

Sposób i urządzenie do dyspersji nanorurek węglowych w cieczach

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.10.2011 BUP 21/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.07.2014 WUP 07/14

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRZYSZTOF URBAŃSKI, Laski, PL
TOMASZ FAŁAT, Wrocław, PL
BARTOSZ PŁATEK, Ciechanów, PL
JAN FELBA, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Regina Kozłowska

PL 217458 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do dyspersji nanorurek węglowych w cieczach, w szczególności znajdujące zastosowanie do wytwarzania kompozytów polimerowych. Nanorurki węglowe są jedną z alotropowych odmian węgla. Charakteryzują się unikatowymi właściwościami elektrycznymi, mechanicznymi oraz cieplnymi. Szczególnie wysoka przewodność elektryczna oraz przewodność cieplna nanorurek węglowych sprawia, że są one potencjalnym materiałem do zastosowań, jako wypełniacz w polimerowych kompozytach elektrycznie bądź cieplnie przewodzących. Skuteczne wykorzystanie właściwości nanorurek węglowych, jako materiału wypełniacza kompozytów polimerowych wymaga wysokiego stopnia ich zdyspergowania w strukturze polimeru. Nanorurki wprowadza się do struktury polimeru głównie w formie układu dyspersyjnego w rozpuszczalnikach takich jak woda, aceton, alkohole itp.

Z publikacji M. Heimann, et al., Investigations of Carbon Nanotubes Epoxy Composites for Electronics Packaging, materiały konferencyjne: ECTC2008 Conference, USA, 2008 r., s. 1731-1736, M. Wirts-Ruettgers, et al., Carbon nanotube (CNT) filled adhesives for microelectronic packaging, materiały konferencyjne: ESTC2008 Conference, Greenwich, UK, 2008 r., s. 1057-1062 i [3] F. Du, K. I. Winey, Nanotubes in Multifunctional Polymer Nanocomposites, w: Nanotubes and Nanofibers, edytor: Y. Gogotsi, Taylor&Francis, Philadelphia, Pensylwania, USA, 2006 r., znane są sposoby dyspersji nanomateriałów o dużym współczynniku kształtu tj. nanorurki węglowe, nanowłókna itp., w cieczach głównie w wodzie dejonizowanej, acetonie, alkoholu itp., poprzez rozbijanie ultradźwiękowe czyli sonifikację. Sonifikacja polega na poddawaniu zawiesiny wibracjom wywoływanym przez fale ultradźwiękowe, które zwiększają efektywność penetracji cząstek materiału przez ciekły rozpuszczalnik. Z reguły wykonuje się je w łaźniach ultradźwiękowych lub przy użyciu dezintegratorów ultradźwiękowych, które w odróżnieniu od łaźni ultradźwiękowej posiadają trzpień emitujący fale ultradźwiękowe umieszczony w naczyniu zawierającym rozbijany materiał oraz rozpuszczalnik. Głównym problemem dyspersji nanorurek w cieczach jest tworzenie się aglomeratów o wymiarach submikrometrowych trudnych do rozdyspergowania.

Znane są też z publikacji J. T. Y. Lin, W. Wan, J. T. W. Yeow, Working towards a Sample Preparation Device with Carbon Nanotubes, materiały konferencyjne: 7th IEEE International Conference on Nanotechnology, J. Zhang, et al., Efficient Fabrication of Carbon Nanotube Point Electron Sources by Dielectrophoresis, Adv. Mater. 2004, 16, No. 14, July 19, s.1219-1222, J. Tang, et al., Assembly of ID Nanostructures into Submicrometer Diameter Fibrils with Controlled and Variable Length by Dielectrophoresis, Adv. Mater. 2003, 15, No. 15, August 5, s.1352-1355 i U. C. Wejina, et al., Controlling The Orientation of Carbon Nanotubes in Nano Assembly, materiały konferencyjne: International Conference on Nanotechnology 2007, Hong-Kong, Sierpień 2007 r., s.383-386, sposoby dyspersji nanorurek węglowych polegające na przemieszczaniu nanorurek węglowych wykorzystujące zjawisko dielektroforezy w niejednorodnym polu elektrycznym. Dielektroforeza jest zjawiskiem polegającym na wywołaniu ruchu ośrodka dielektrycznego na skutek niejednorodności pola elektrycznego.

Sposób przygotowania stabilnej dyspersji nanorurek węglowych w cieczach znany ze zgłoszenia patentowego USA nr US2005025694, polega na tym, że dyspergatorem mechanicznym rozprasza się nanorurki węglowe w cieczy w postaci roztworu wody i ropy naftowej. Dodatkowo zawiesinę nanorurek węglowych i wody lub oleju poddaje się działaniu ultradźwięków.

Sposób dokonywania poprawy właściwości zawiesiny nanorurek węglowych, zwłaszcza poprawy ich dyspersji w cieczy na bazie oleju, znany jest z międzynarodowego zgłoszenia patentowego nr WO2009153576, polega na tym, że stosuje się łącznie mieszanie mechaniczne, dźwiękowe i ultradźwiękowe. Otrzymuje się jednolitą dyspersję nanorurek w cieczy, które są oddzielone od siebie co najmniej jedną warstwą rozcieńczalnika.

Znane ze stosowania urządzenie do dyspersji nanorurek węglowych w cieczach, to typowa łaźnia oraz dezintegrator ultradźwiękowy działający w zakresie od 20 kHz do 150 kHz, przy czym dyspergowaną zawiesinę umieszcza się w zbiorniku, a w niej zanurza przetwornik ultradźwiękowy.

Istota sposobu, według wynalazku, polega na tym, że zawiesinę nanorurek w cieczy umieszczoną w komorze, jednocześnie miesza się ultradźwiękami wytworzonymi przez przetwornik ultradźwiękowy osadzony w dnie komory i poddaje działaniu pola elektrycznego przyłożonego pomiędzy elektrody oraz kontroluje się stopień dyspersji i aglomeracji nanorurek.

Korzystnie, zawiesinę nanorurek w cieczy jednocześnie miesza się ultradźwiękami o regulowanej mocy i częstotliwości powyżej 1 MHz.

Korzystnie, stopień dyspersji i aglomeracji nanorurek kontroluje się szybkozmiennym polem elektrycznym przyłożonym pomiędzy elektrody, o natężeniu powyżej 1000 V/cm i częstotliwość od 10 kHz do 10 MHz.

Korzystnie, zawiesinę nanorurek w cieczy poddaje się działaniu ultradźwięków z przetwornika ultradźwiękowego i/lub zawiesinę nanorurek w cieczy poddaje się działaniu szybkozmiennego pola elektrycznego włączanym cyklicznie pomiędzy elektrody.

Korzystnym jest również to, że temperaturę zawiesziny nanorurek w cieczy mierzy się i reguluje się układem kontroli i regulacji temperatury.

Istota urządzenia, według wynalazku, polega na tym, że komora od dołu, zamknięta jest przetwornikiem ultradźwiękowym korzystnie, o gęstości mocy powyżej 10 W/cm^3 roztworu, natomiast od góry uszczelnioną pokrywą, w której w izolowanych przepustach osadzona jest co najmniej jedna elektroda podłączona do układu zasilającego wysokiego napięcia, przy czym elektrody te zanurzone są częściowo w zawieszynie nanorurek w cieczy.

Korzystnie, na ściankach komory osadzony jest układ kontroli i regulacji temperatury, który może być wyposażony w układ chłodzenia.

Korzystnie, pokrywa wykonana jest z materiału o dobrych parametrach izolacyjnych, odpornego na działania używanego rozpuszczalnika, najkorzystniej z politetrafluoroetylenem (PTFE).

Korzystnie, komora wykonana jest z materiału o wysokiej przewodności cieplnej, w szczególności z metalu, najkorzystniej ze stali.

Korzystnym jest również, gdy do układu zasilającego elektrody podłączona jest co najmniej jedna elektroda oraz komora stanowiąca drugą elektrodę.

Zaletą wynalazku jest znaczne zwiększenie jednorodności dyspersji nanorurek węglowych w cieczach, poprzez połączone pobudzenie ich polem elektrycznym o regulowanym napięciu i częstotliwości oraz ultradźwiękami o regulowanej mocy i częstotliwości. Ponadto istnieje możliwość kontrolowania dyspersji nanorurek węglowych w cieczy, która polega na jednoczesnym pobudzaniu roztworu ultradźwiękami o regulowanej mocy i częstotliwości oraz polem elektrycznym o regulowanym napięciu i częstotliwości. Ultradźwięki o częstotliwości powyżej 1 MHz, zwane megadźwiękami, odpowiadają za skuteczne rozbijanie submikrometrowych klastrów nanorurek węglowych. Kontrola stopnia dyspersji odbywa się poprzez dobór częstotliwości oraz wartości napięcia na elektrodach wprowadzonych do roztworu, a dobór parametrów pola elektrycznego umożliwi kontrolowanie stopnia dyspersji, oraz w szczególnym przypadku aglomeracji nanorurek węglowych. Ponadto zastosowanie ultradźwięków o częstotliwościach w zakresie megaherców zwiększa skuteczność interakcji rozpuszczalnika z cząstkami stałymi o submikrometrowych wymiarach charakterystycznych.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładzie wykonania i odtworzony na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie do dyspersji nanorurek węglowych w cieczach z elektrodami zanurzonymi w zawieszynie, a fig. 2 - urządzenie z jedną elektrodą zanurzoną w zawieszynie i komorą stanowiącą drugą elektrodę.

Przykład 1

Sposób dyspersji nanorurek węglowych w cieczach polega na tym, że zawiesinę 1 nanorurek w cieczy umieszczoną w komorze 6 zamkniętej od dołu przetwornikiem ultradźwiękowym 2, miesza się ultradźwiękami o regulowanej mocy i częstotliwości 1,65 MHz i jednocześnie poddaje działaniu pola elektrycznego o natężeniu 1000 V/cm i nominalnej częstotliwości 1 MHz, przyłożonego pomiędzy elektrody 3 osadzone w pokrywie 8, która zamyka od góry, z uszczelnieniem, komorę 3. Ponadto stopień dyspersji i aglomeracji nanorurek kontroluje się zmianą częstotliwości pola elektrycznego.

Przykład 2

Sposób dyspersji nanorurek węglowych w cieczach przebiega jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, że zawiesinę 1 nanorurek w cieczy miesza się ultradźwiękami o regulowanej mocy i częstotliwości 2 MHz i jednocześnie poddaje działaniu pola elektrycznego o natężeniu 1500 V/cm i częstotliwość 10 MHz, przyłożonego pomiędzy elektrody 3.

Przykład 3

Sposób dyspersji nanorurek węglowych w cieczach przebiega jak w przykładzie pierwszym albo drugim z tą różnicą, że zawiesinę 1 nanorurek w cieczy miesza się ultradźwiękami włączanym cyklicznie, przy czym przetwornik ultradźwiękowy 2 włączony jest przez 1 s i wyłączony przez 2 s, jednocześnie ciecz poddaje się działaniu szybkozmiennego pola elektrycznego przyłożonego pomiędzy elektrody 3. Temperaturę zawiesziny 1 nanorurek w cieczy mierzy się i reguluje się układem kontroli i regulacji temperatury 7.

Przykład 4

Urządzenie do dyspersji nanorurek węglowych ma komorę 6, od dołu zamkniętą przetwornikiem ultradźwiękowym 2 o mocy 15 W/cm^3 , natomiast od góry uszczelnioną pokrywą 8, w której w izolowanych przepustach osadzone są dwie elektrody 3 podłączone do układu zasilającego elektrody 4. Elektrody 3 zanurzone są w zawieszynie 1 nanorurek w cieczy. Komora 6 wykonana jest z ceramiki o wysokiej przewodności cieplnej.

Przykład 5

Urządzenie do dyspersji nanorurek węglowych wykonane jak w przykładzie czwartym z tą różnicą, że do układu zasilającego elektrody 4 podłączona jest jedna elektroda 3 oraz komora 6 wykonana z metalu stanowiąca drugą elektrodę. Komora 6 wykonana jest ze stali. Ponadto elektroda 3 osadzona jest bezpośrednio w pokrywie 8 wykonanej z politetrafluoroetyleny (PTFE).

Przykład 6

Urządzenie do dyspersji nanorurek węglowych wykonane jak w przykładzie czwartym z tą różnicą, że na ściankach bocznych komory 6 osadzony jest układ kontroli i regulacji temperatury 7 wyposażony w układ chłodzenia.

Urządzenie do kontrolowanej dyspersji nanorurek węglowych w cieczy, ma przetwornik ultradźwiękowy 2 o mocy powyżej 10 W/cm^3 . Częstotliwość pracy przetwornika ultradźwiękowego jest regulowana w zakresie od kilkuset kHz do kilkudziesięciu MHz, układem sterującym 5. W zawieszynie 1 zanurzone są elektrody wysokiego napięcia 3 zasilane z układu zasilającego elektrody 4 zapewniającego regulowane natężenie pola elektrycznego powyżej 1000 V/cm i częstotliwość od 10 kHz do 10 MHz. Dobór parametrów pola elektrycznego umożliwi rozpraszanie lub skupianie nanorurek węglowych. Komora 6 wykonana jest z materiałów o wysokiej przewodności cieplnej, takich jak Al, Cu, ceramika, stal itp., skutecznie odprowadza ciepło wydzielane w zawieszynie 1 zarówno w wyniku dielektroforezy, jak i wytwarzane przez przetwornik ultradźwiękowy 2. Konstrukcja komory 6 przewiduje możliwość wykorzystania układu kontroli i regulacji temperatury 7, na przykład ogniwa Peltiera. Znajdujące się w pokrywie 8 komory 6 izolowane przepusty umożliwiają wprowadzenie dwóch lub więcej elektrod 3 wysokiego napięcia. Ze względu na silne sprzężenia pojemnościowe w zakresie wysokich napięć o częstotliwości rzędu pojedynczych MHz i wyższych, możliwe jest wykonanie komory 6 w całości z materiału o dobrych parametrach dielektrycznych, odpornego na działanie rozpuszczalników organicznych, ale jednocześnie wystarczająco dobrze przewodzącego ciepło. Takim materiałem może być ceramika.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób dyspersji nanorurek węglowych w cieczach polegający na tym, że zawieszinę nanorurek w cieczy miesza się ultradźwiękami, **znamienny tym**, że zawieszinę nanorurek w cieczy umieszczoną w komorze (6), jednocześnie miesza się ultradźwiękami wytworzonymi przez przetwornik ultradźwiękowy (2) osadzony w dnie komory (3) i poddaje działaniu pola elektrycznego przyłożonego pomiędzy elektrody (3, 6) oraz kontroluje się stopień dyspersji i aglomeracji nanorurek.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawieszinę nanorurek w cieczy jednocześnie miesza się ultradźwiękami o regulowanej mocy i częstotliwości powyżej 1 MHz.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stopień dyspersji i aglomeracji nanorurek kontroluje się szybkozmiennym polem elektrycznym przyłożonym pomiędzy elektrody (3), o natężeniu powyżej 1000 V/cm i częstotliwość od 10 kHz do 10 MHz.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawieszinę nanorurek w cieczy miesza się ultradźwiękami włączanym cyklicznie przetwornikiem ultradźwiękowym (2).

5. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że zawieszinę nanorurek w cieczy poddaje się działaniu szybkozmiennego pola elektrycznego włączanego cyklicznie pomiędzy elektrody (3).

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperaturę zawiesziny nanorurek w cieczy mierzy się i reguluje się układem kontroli i regulacji temperatury (7).

7. Urządzenie do dyspersji nanorurek węglowych w cieczach wyposażone w komorę z przetwornikiem ultradźwiękowym podłączonym do zasilacza, **znamiennie tym**, że komora (6) od dołu zamknięta jest przetwornikiem ultradźwiękowym (2), natomiast od góry uszczelnioną pokrywą (8), w której w izolowanych przepustach osadzona jest, co najmniej jedna elektroda (3) podłączona do

układu zasilającego elektrody (4), przy czym elektrody (3) zanurzone są częściowo w zawieszynie nanorurek w cieczy (1).

8. Urządzenie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że na ściankach bocznych komory (6) osadzony jest układ kontroli i regulacji temperatury (7).

9. Urządzenie według zastrz. 8, **znamiennie tym**, że układ kontroli i regulacji temperatury (7) wyposażony jest w układ chłodzenia.

10. Urządzenie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że przetwornikiem ultradźwiękowym (2) jest przetwornik o parametrach pozwalających uzyskać gęstość mocy ultradźwięków powyżej 10 W/cm^3 .

11. Urządzenie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że pokrywa (8) wykonana jest z materiału o dobrych parametrach izolacyjnych, odpornego na działania używanego rozpuszczalnika, najkorzystniej z politetrafluoroetyleny (PTFE).

12. Urządzenie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że komora (6) wykonana jest z materiału o wysokiej przewodności cieplnej.

13. Urządzenie według zastrz. 12, **znamiennie tym**, że komora (6) wykonana jest z metalu, korzystnie stali.

14. Urządzenie według zastrz. 12, **znamiennie tym**, że do układu zasilającego elektrody (4) podłączona co najmniej jedna elektroda (3) oraz komora (6) stanowiąca drugą elektrodę.

Rysunki

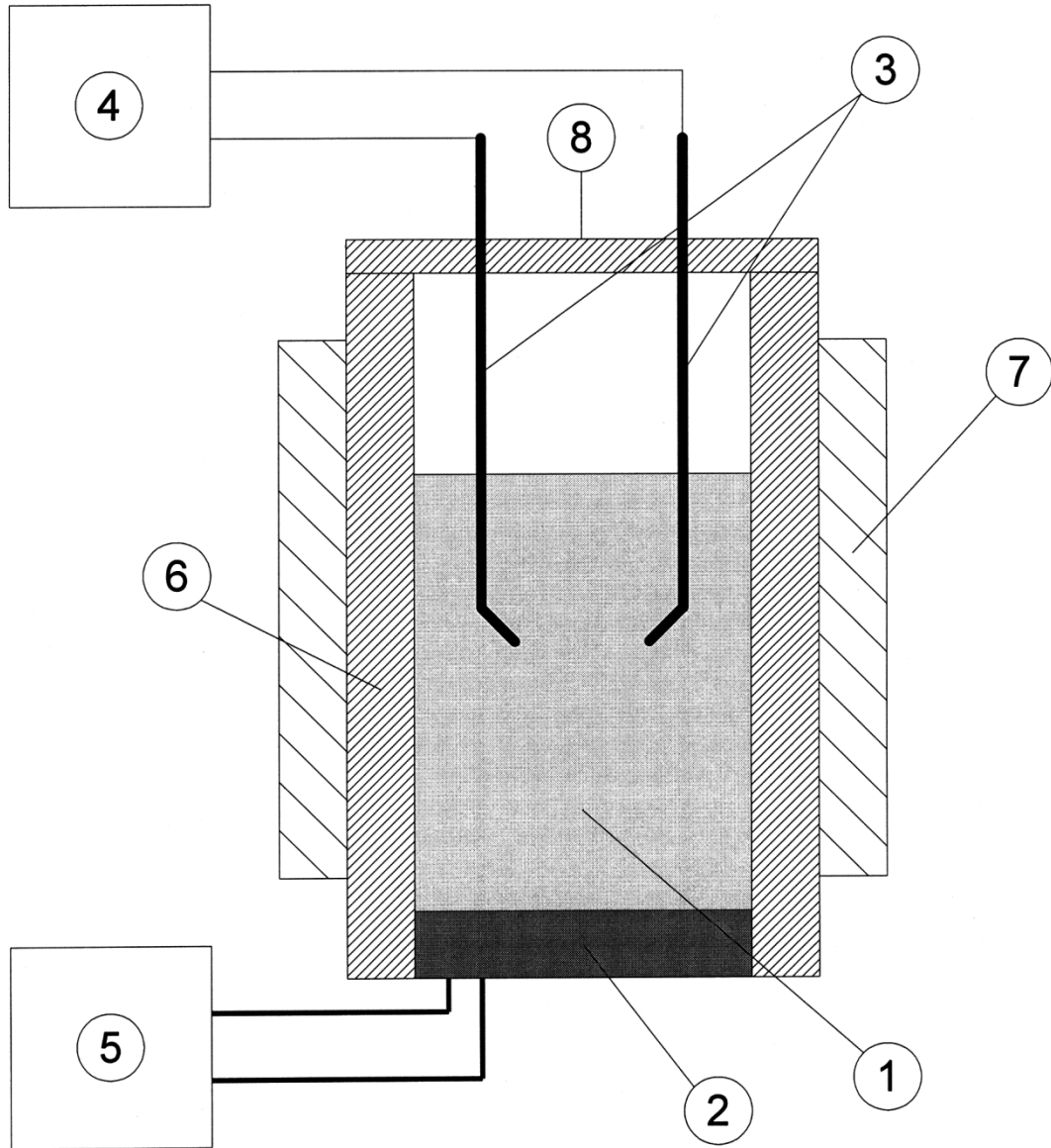


Fig. 1

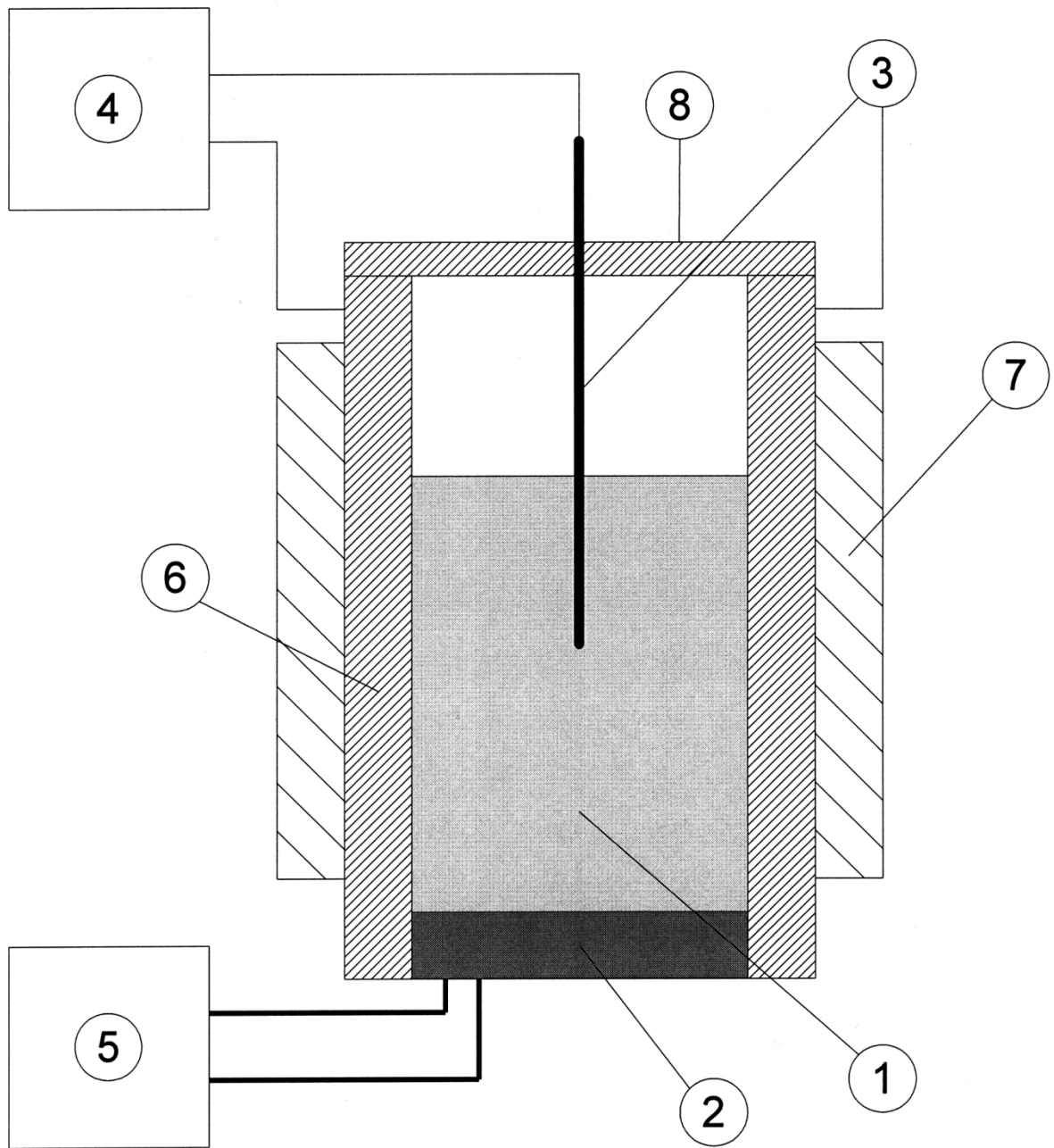


Fig. 2

