



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 705**

51 Int. Cl.:
C01B 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03760783 .5**

96 Fecha de presentación : **24.06.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1515911**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2005**

54

Título: **Procedimiento y dispositivo de deposición mediante pirólisis de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.**

30

Prioridad: **24.06.2002 FR 02 07785**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2011

73

Titular/es: **Commissariat a l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
Batiment D "Le Ponant"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72

Inventor/es: **Mayne, Martine;
Porterat, Dominique y
Schuster, Frédéric**

74

Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 365 705 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo de deposición mediante pirólisis de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo de deposición mediante pirólisis, más concretamente mediante pirólisis de un líquido que contiene al menos un hidrocarburo líquido o al menos un compuesto líquido constituido por átomos de carbono, de azufre y, eventualmente, de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos tales como el oxígeno, y eventualmente de un precursor de metales.

10 El campo técnico de la invención se puede definir, de forma general, como el de depósitos, de la preparación, de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono y nitrógeno (denominados también como nanotubos de carbono dopados con nitrógeno o “dopados nitrógeno”), con preferencia de múltiples hojas y lo más frecuente alineados entre sí.

15 En lo sucesivo, se hace referencia por lo general a los nanotubos de carbono, pero es evidente que la descripción siguiente se puede aplicar igualmente a los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno; la persona experta puede deducir fácilmente las modificaciones necesarias dado el caso.

20 Los nanotubos de carbono y de nitrógeno se designan por lo general con los términos nanotubos “CN” o nanotubos de carbono dopados con nitrógeno o nanotubos “dopados nitrógeno”.

25 Se recuerda, en primer lugar, que un nanotubo de carbono se define como el enrollamiento concéntrico de una o varias capas de grafeno (pavimento de hexágonos de carbono). Se hablará de SWNT (nanotubos de una sola pared, por sus siglas en inglés), y de MWNT (nanotubos de paredes múltiples, por sus siglas en inglés) en el caso de capas múltiples.

30 Los nanotubos de carbono suscitan cada vez más interés debido a las diferentes aplicaciones en nanotecnología. Así, debido a su estructura única y sus dimensiones, caracterizadas por un elevado cociente longitud/diámetro, tienen propiedades mecánicas y electrónicas excepcionales. Concretamente, estudios recientes muestran que estas nanoestructuras desarrollan una resistencia a la tracción muy elevada y que su comportamiento eléctrico varía de semiconductor a metálico en función de su estructura.

35 Esta es la razón de que puedan formar parte especialmente de materiales compuestos para conferirles nuevas propiedades mecánicas y eléctricas.

40 Los estudios han demostrado que se pueden elaborar materiales compuestos formados por nanotubos y una matriz polimérica, para convertirlos en conductores o en magnéticos, por ejemplo, o formados por nanotubos y una matriz cerámica o metálica para refuerzo metálico, por ejemplo.

45 Estas aplicaciones necesitan cantidades significativas de nanotubos de carbono. Sin embargo, sigue siendo difícil conseguir grandes cantidades de nanotubos limpios. La razón esencial se basa en los medios de producción, por lo general desarrollados a escala de laboratorio que permiten realmente obtener nanotubos, pero con cinéticas de crecimiento y rendimiento pobres, y que son causa de la formación paralela de subproductos, tales como carbono amorfo y partículas metálicas, u otros.

50 Adicionalmente, la producción de nanotubos alineados, es decir sin solapamiento y de longitud controlada, resulta interesante para los estudios de caracterización detallada de las propiedades de los nanotubos y también en aplicaciones potenciales tales como los cátodos fríos de las pantallas planas, el almacenamiento de hidrógeno, los paneles solares y los materiales compuestos. En este contexto, una apuesta fuerte es desarrollar procedimientos de síntesis que se puedan trasponer a la escala continua o semicontinua, y que permitan controlar la producción de nanotubos de carbono en términos de limpieza, rendimiento, alineamiento y dimensiones.

55 Se han utilizado diferentes procedimientos para producir nanotubos de carbono mono (SWNT) y multipared (MWNT); se trata, por una parte, de procedimientos físicos basados en la sublimación del carbono y, por otra, de procedimientos químicos basados en la descomposición catalítica de moléculas que contienen carbono.

60 Los procedimientos físicos consisten en sublimar carbono grafito en presencia o no de metal. Se trata esencialmente de procedimientos de arco eléctrico, de ablación láser, o que utilizan un horno solar.

65 Lamentablemente, el rendimiento de producción de estos dos procedimientos es bajo, además, son bastante caros y la producción es difícil de controlar en términos de longitud y diámetro de los nanotubos. Además, los nanotubos así obtenidos contienen muy frecuentemente una cantidad no despreciable de subproductos, tales como partículas metálicas encapsuladas, fullerenos y mucho carbono amorfo, y están solapados entre sí.

Los procedimientos químicos comprenden frecuentemente pirolizar fuentes carbonosas sobre catalizadores

metálicos, y se parecen mucho al procedimiento de deposición química en fase vapor (CVD). Representan una forma de realización sencilla, más fácil de controlar y menos cara que los procedimientos físicos. Sin embargo, una gran parte de estos procedimientos químicos siguen produciendo grandes cantidades de subproductos en cantidad variable. Para paliar este inconveniente y aprovechar únicamente parte de las propiedades de los nanotubos, es necesario proceder a purificar adicionalmente el producto obtenido. Los diferentes tratamientos de purificación conllevan imperfecciones en la superficie de los nanotubos, modificando de esta forma algunas de sus propiedades, así como un coste de producción adicional.

Los primeros procedimientos pirolíticos utilizados consistían en pirolizar fuentes carbonadas sobre catalizadores metálicos situados en una barquilla previamente colocada en un horno. Las fuentes carbonadas más habituales eran hidrocarburos gaseosos, tales como acetileno, o etileno, o bien hidrocarburos líquidos muy volátiles como benceno transportado en forma de vapor, mientras que los catalizadores eran polvos metálicos, es decir: los más frecuentes eran hierro, níquel o cobalto, o bien precursores organometálicos, es decir: lo más frecuente el ferroceno.

Los productos obtenidos eran nanotubos de carbono de paredes múltiples o en determinadas condiciones monoparedes enredadas, recubiertos de una capa de carbono amorfo y mezclados con diferentes tipos de subproductos, tales como partículas metálicas encapsuladas y filamentos de carbono amorfo en cantidad significativa.

En el caso particular de la pirólisis de hidrocarburos gaseosos, como el acetileno, el butano o el metano en presencia de ferroceno o de ftalocianina de hierro, se pudieron obtener los primeros nanotubos alineados [1, 2, 3, 4]. Sin embargo, la técnica de síntesis pasa por la vaporización del ferroceno o la ftalocianina de hierro sólido colocado en una barquilla colocada en un horno, lo que no permite obtener rendimientos de vapor reproducibles y estables. Análogamente, incluso en forma de vapor, es difícil conducir estos productos de forma continua con un caudal constante, lo que no se puede adaptar con facilidad a una producción continua o semicontinua.

Posteriormente, este procedimiento pirolítico fue modificado con el fin de producir nanotubos limpios y alineados. Para esto, se han usado dos enfoques: el primero utiliza sustratos que contienen el catalizador, y el segundo se basa en disoluciones líquidas que contienen la fuente carbonada y un precursor catalítico.

La primera ruta consiste en preparar sustratos por impregnación con una sal del metal escogido o mediante la organización de una red de elementos catalíticos, colocarlos en un reactor, y pirolizar en este último bien un precursor sólido anteriormente vaporizado [N. Grobert y col.⁵] bien un hidrocarburo gaseoso, el más frecuente el acetileno [por ejemplo, H. Ago y col.⁶, X.Y. Zhang y col.⁷, Lee y col.⁸], o bien una disolución de xileno y ferroceno [Cao y col.⁸, B.Q. Wei y col.¹⁰], o incluso una disolución acuosa de fenol o urea anteriormente nebulizada mediante un nebulizador ultrasónico [11].

Los nanotubos obtenidos por la mayoría de dichos autores son limpios y muestran un grado de alineamiento alto, pero su longitud, que es inferior a 60 micrómetros y su velocidad de crecimiento siguen siendo bajas. Además, la preparación de sustratos es una etapa larga y bastante restrictiva en vista a una producción a gran escala.

La segunda ruta consiste en pirolizar en ausencia de sustrato disoluciones que contienen un hidrocarburo líquido y uno o varios precursores organometálicos. La ventaja de esta segunda ruta es que el reactor se puede alimentar simultáneamente con las fuentes carbonadas y catalíticas. En el caso más frecuente de utilización de disoluciones, los hidrocarburos líquidos son compuestos aromáticos tales como benceno o xileno y los precursores organometálicos son metalocenos, tales como ferroceno o niqueloceno. La introducción de la disolución puede realizarse en forma:

- líquida mediante un capilar de una jeringa de inyección [R Andrews y col.¹²];

- de nebulizado ("spray") mediante un equipo de laboratorio de Pyrex® constituido por un capilar que vehicula la disolución, capilar contenido en una conducción que vehicula un flujo de argón utilizado para generar el "spray" [R. Kamalakaran y col.¹³];

- aerosol mediante un atomizador cuyo principio de funcionamiento es idéntico al de una pistola de proyección de pintura [M. Mayne y col.¹⁴; N. Grobert y col.¹⁵].

Todos los autores anteriormente citados [12-15] informan de la formación sobre las paredes del reactor de nanotubos multi-hojas "limpios" y alineados utilizando disoluciones hidrocarburo/metaloceno(s).

Además, suspensiones coloidales de nanopartículas metálicas introducidas en un horno mediante una jeringa han permitido la síntesis de nanotubos de carbono mono-hojas no alineados [16].

El uso de disoluciones [12-15] es muy interesante, fácil de llevar a la práctica y fácilmente trasladable a una producción a gran escala. Para poder plantear un traslado de este tipo, es necesario poder inyectar las disoluciones con mucha flexibilidad, es decir, poder variar el caudal de líquido en un amplio intervalo, controlar el caudal de gas

vector independientemente del caudal de líquido, poder operar a presión controlada en la cámara de reacción, y de este modo poder utilizar líquidos que tengan características físicas diferentes.

5 El sistema de inyección mediante jeringuilla [9,12] permite a priori inyectar una amplia gama de líquido y también las disoluciones procedentes de dichos líquidos. Sin embargo, se trata de un sistema de inyección en continuo que no origina la formación de un líquido finamente dividido, lo que limita la capacidad de evaporación. De este modo, el líquido, que se introduce en una primera zona calentada en forma líquida no se puede inyectar en cantidades suficientemente elevadas ya que no se podrían transformar en su totalidad a la forma de vapor, y pueden finalmente originar ensuciamiento de la zona calentada. De este modo resultan velocidades de crecimiento de los nanotubos
10 que siguen siendo bajas, por ejemplo del orden de 25 a 30 $\mu\text{m}/\text{h}$, y que necesitan por tanto un plazo de producción de 2 horas para producir nanotubos de 50 μm de longitud. Además, el depósito de líquido está en comunicación directa con el reactor por medio del capilar de la jeringa, lo que produce un calentamiento parcial de la disolución lo que conduce a una evaporación diferencial del hidrocarburo líquido con respecto al metaloceno, y en algunos casos, a una descomposición térmica prematura de los reactivos. Además, este vínculo entre el capilar de la jeringa y el reactor representa un inconveniente cuando se desea operar a presión controlada en la cámara de reacción.
15

En lo que se refiere a la inyección en forma de aerosol o "spray" [11,13, 14, 15], el líquido se introduce en el reactor en forma de gotículas.

20 Estas gotículas necesitan menos energía para pasar a la forma de vapor con respecto al líquido inyectado por la jeringuilla. De este modo es posible hacer variar la densidad del aerosol y en consecuencia el caudal de inyección en un intervalo más amplio. Sin embargo, el uso de sistemas generadores de "spray" [13-15] basados en el principio de atomización de un líquido mediante un flujo de gas importante, en lugar de mediante pistolas de pintura, no permite generar elevados caudales de líquidos ni controlar independientemente el caudal de gas portador y el caudal de líquido inyectado o la densidad del aerosol producido.
25

Además, estos sistemas comerciales no permiten utilizar todos los tipos de disoluciones, concretamente las disoluciones preparadas con líquidos volátiles. Por el contrario, los sistemas de generación de aerosoles mediante ultrasonidos permiten conseguir caudales de líquidos superiores y tienen la ventaja del control independiente del caudal de gas portador y del caudal del líquido. Sin embargo, estos sistemas de generación de aerosoles funcionan correctamente con líquidos poco viscosos, es decir, cuya viscosidad sea habitualmente inferior a la viscosidad del agua, y en el caso de disoluciones obtenidas con líquidos poco viscosos o volátiles, el líquido preferentemente se nebuliza y el sólido queda en el depósito de la disolución en lugar de introducirse en el reactor con la misma concentración que en la disolución. Además, en ambos tipos de dispositivos de generación de aerosoles, la cámara que contiene el líquido no está aislada del reactor, lo que dificulta una producción a presión controlada. Con pequeñas adaptaciones, el estudio que antecede puede aplicarse igualmente a los nanotubos de carbono y nitrógeno.
30
35

De lo que antecede resulta que existe necesidad de un procedimiento de depósito, de preparación, de síntesis de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono y nitrógeno que se pueda llevar fácilmente a la escala continua o semicontinua y que permita controlar la producción de los nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono y nitrógeno en términos de limpieza, es decir, de ausencia de subproductos, de rendimiento, de alineamiento y de dimensiones.
40

45 En concreto, existe la necesidad de un procedimiento de depósito, de preparación, de síntesis mediante pirólisis, es decir, según el fenómeno de descomposición catalítica de hidrocarburos líquidos (o de un compuesto líquido constituido por átomos de carbono, de nitrógeno y eventualmente de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos, dicho compuesto líquido se va a denominar "compuesto nitrogenado"), de nanotubos de carbono (o de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno) que asegure la producción rápida y selectiva de nanotubos de carbono (o de nanotubos de carbono dopados nitrógeno) limpios, es decir exentos de subproductos, y el control de la disposición, de la orientación espacial y de las dimensiones de dichos nanotubos de carbono o de dichos nanotubos de carbono dopados nitrógeno.
50

55 Sigue existiendo la necesidad de un procedimiento de preparación de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno que utilice la descomposición catalítica de un hidrocarburo líquido o de un compuesto líquido constituido por átomos de carbono, de nitrógeno, y eventualmente por átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos (denominado "compuesto nitrogenado"), mediante la pirólisis de un líquido que contenga el hidrocarburo o el compuesto nitrogenado y en su caso el precursor catalítico, que no tenga los inconvenientes, limitaciones, fallos y desventajas de los procedimientos de pirólisis de la técnica anterior y que resuelva los problemas que aparecen en los procedimientos de la técnica anterior.
60

Además de los problemas anteriormente mencionados, aparecen especialmente los siguientes:

65 - la inyección no homogénea de la disolución en el reactor con una evaporación diferencial del hidrocarburo líquido o del compuesto líquido nitrogenado y una descomposición prematura, o de reacciones parásitas en el seno de la disolución;

- la dificultad de utilizar hidrocarburos líquidos o compuestos líquidos nitrogenados muy volátiles o relativamente viscosos;

5 - la dificultad de inyectar disoluciones que tengan propiedades físicas variables y que por tanto presentan concentraciones de precursores sólidos que varían en un amplio intervalo;

- la imposibilidad de inyectar con un caudal elevado conservando al mismo tiempo la homogeneidad de la concentración de la disolución inicial.

10 El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento y un dispositivo para la preparación de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno que responda, entre otros, a las necesidades anteriormente indicadas.

15 Este objeto, y otros adicionales, se consiguen según la invención, mediante un procedimiento de preparación de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, mediante pirólisis en una cámara de reacción de un líquido que contenga al menos un hidrocarburo líquido precursor de carbono o al menos un compuesto líquido precursor de carbono y nitrógeno constituido por átomos de carbono, de nitrógeno y en su caso de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos tales como el oxígeno, y, en su caso, al menos un compuesto metálico precursor de un metal catalizador, en el que dicho líquido bajo presión se pone en forma de partículas líquidas finamente divididas, tales como gotículas, mediante un sistema de inyección específico, preferentemente periódico, y las partículas líquidas finamente divididas, tales como las gotículas así formadas, se conducen mediante una corriente de gas vector y se introducen en la cámara de reacción, en la que se lleva a cabo el depósito y crecimiento de los nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

25 El procedimiento según la invención se define fundamentalmente por la realización del un sistema o dispositivo de inyección específico que puede ser continuo o discontinuo, pero que preferentemente es esencialmente un sistema de inyección periódico (discontinuo).

30 Por periódico, se entiende por lo general que el sistema realiza la inyección de forma discontinua, tiene una abertura periódica, y funciona, preferentemente, con una frecuencia fija. El tiempo de abertura y la frecuencia de repetición de dicha abertura son parámetros ajustables.

35 Este sistema de inyección permite inyectar todo tipo de líquidos, en forma tanto de disoluciones como de suspensiones y permite, preferentemente, cubrir una amplia gama de caudales de inyección.

40 Ventajosamente, el sistema de inyección es del tipo inyector de motor térmico para automóviles. Preferentemente, el sistema de inyección es del tipo inyector de motor térmico para automóviles continuo o discontinuo (periódico), aún más preferentemente este sistema de inyección es discontinuo (periódico); preferentemente además, está provisto de una válvula del tipo válvula de aguja.

Un sistema de inyección de ese tipo nunca se ha llevado a la práctica en el marco de la preparación, de depósito, de la síntesis de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados nitrógeno.

45 Este sistema de inyección específico se utiliza, alimentado según la invención, con un líquido específico que contiene al menos un hidrocarburo líquido precursor de carbono que forma los nanotubos que se desea sintetizar o al menos un compuesto líquido constituido por átomos de carbono, de nitrógeno, y en su caso de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos, tales como el oxígeno (denominado "compuesto nitrogenado") y, en su caso, al menos un compuesto organometálico o metálico precursor de un metal que tiene el papel de catalizador para la preparación, el depósito y la síntesis de los nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono dopados nitrógeno.

50 El uso de dicho inyector específico con dicho líquido específico no se había ni descrito ni sugerido en la técnica anterior.

55 Nada podía hacer suponer que un sistema de inyección de ese tipo, que está especialmente diseñado para líquidos, tales como los combustibles para motores térmicos, podría ser adecuado para la atomización y nebulización de un líquido tan específico como el líquido anteriormente definido que permite el depósito de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados nitrógeno.

60 En el documento FR-A-2.707.671, se menciona, ciertamente, el uso de un sistema de inyección para automóviles, para introducir una disolución que contiene esencialmente los precursores sólidos disueltos en un líquido y que tienen temperaturas de sublimación muy elevadas, en una cámara de deposición química en fase vapor, pero las capas preparadas con capas delgadas de óxido y la síntesis de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados nitrógeno no se menciona en parte alguna.

65

Además, el líquido que se pasa a gotículas en el procedimiento de dicho documento está constituido por disolventes muy volátiles, en los que se han disuelto los precursores sólidos.

5 El disolvente sirve únicamente para conducir el precursor sólido al recinto de CVD y se elimina antes de que la reacción de depósito –del óxido- se realice sobre el sustrato. El disolvente no participa, de forma alguna, en la síntesis de las capas preparadas, por ejemplo, de las capas de óxido preparadas, y no suministra ninguno de los elementos que forman dichas capas, sirve únicamente como vehículo vector pasivo.

10 En el procedimiento de la invención, el hidrocarburo líquido o el compuesto nitrogenado líquido es el precursor del carbono o del carbono y el nitrógeno que forman los nanotubos, se trata por tanto de un auténtico reactivo (y no de un mero disolvente o vehículo pasivo) que tiene un papel fundamental, que interviene de forma preponderante en la formación de los nanotubos y que suministra la materia prima necesaria para la síntesis, el depósito y el crecimiento de los nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono dopados nitrógeno.

15 El hidrocarburo líquido o el compuesto nitrogenado, según el procedimiento de la invención, no se elimina antes de la cámara de reacción, de depósito, como el disolvente del documento FR-A-2 707 671, penetra en esta y es la pirólisis del mismo en presencia del catalizador metálico los que forma los nanotubos de carbono o los nanotubos de carbono dopados nitrógeno buscados.

20 Las características del procedimiento de la invención, asociando un sistema de inyección específico y un líquido concreto en forma de partículas líquidas finamente divididas, tales como gotículas mediante dicho sistema, permiten, entre otras, aportar una solución a los problemas de los procedimientos de la técnica anterior y responder a las necesidades anteriormente citadas.

25 Por partículas líquidas finamente divididas se entienden partículas de un tamaño entre algunas décimas de micrómetros a varias decenas de micrómetros. Estas partículas tienen, preferentemente, la forma de gotículas, pero se pueden considerar otras formas diferentes.

30 Estas partículas, concretamente estas gotículas, forman por lo general una niebla o un chorro de gotículas a presión.

El procedimiento según la invención es simple, fiable, reproducible y permite la preparación de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados nitrógeno, especialmente de nanotubos de carbono o nanotubos de carbono dopados nitrógeno multihojas, "limpios", es decir prácticamente exentos de subproductos, alineados, y de longitud controlable.

35 El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo fácilmente, a gran escala, para producir grandes cantidades de nanotubos.

40 Los nanotubos se obtienen con un rendimiento importante, por ejemplo de 200 a 1700 %, y la velocidad de crecimiento de los nanotubos es muy alta, lo que reduce la duración del procedimiento que es muy reducida en comparación a los procedimientos de la técnica anterior.

45 Se entiende por rendimiento en producto carbonado o en producto carbonado nitrogenado (dopado con nitrógeno), o en nanotubos si el producto carbonado o el producto carbonado nitrogenado (dopado con nitrógeno) está constituido en su mayor parte por nanotubos, la masa de producto obtenido con respecto a la masa de catalizador utilizada en la reacción.

50 Los nanotubos obtenidos según la invención se ordenan y disponen regularmente en el espacio y, por lo general, están alineados entre sí y sensiblemente perpendiculares a la pared de la cámara de reacción. Cuando se preparan directamente en cámara de reacción, como la de un reactor, por lo general recubren uniformemente las paredes del reactor.

Cuando se depositan sobre un sustrato, su eje principal por lo general es perpendicular al plano del sustrato.

55 Los nanotubos obtenidos, que tienen una excelente calidad, desde el punto de limpieza y ordenación en paralelo, pueden adicionalmente tener longitudes muy importantes, por ejemplo de unos pocos micrómetros (por ejemplo, 1 a 10 μm) a unos pocos milímetros (por ejemplo, 1 a 10 mm).

60 Además, una longitud de ese tipo se obtiene rápidamente en un tiempo más corto que el necesario con los otros procedimientos.

Como se ha indicado, el procedimiento según la invención resuelve, entre otros, los problemas anteriormente enumerados.

65 En particular, el sistema de inyección específico, preferentemente del tipo inyector de motor térmico para automóvil discontinuo, aún más preferentemente provisto de una válvula de tipo válvula de aguja, realizado en el

procedimiento de la invención, permite la inyección de una gran variedad de disoluciones, de composiciones, de concentraciones diferentes, realizadas por ejemplo, a partir de diferentes tipos de hidrocarburos líquidos o de diferentes tipos de compuestos nitrogenados líquidos y un crecimiento rápido de los nanotubos.

5 La técnica de introducción de líquidos, tales como disoluciones en una cámara de reacción en forma de partículas líquidas finamente divididas, por ejemplo de gotículas, mediante el sistema de inyección específico, según la invención, se puede controlar, es fiable, reproducible y mucho más flexible que las técnicas anteriormente
10 enumeradas que ponen en práctica una jeringuilla, un "spray" o un nebulizador ultrasónico. La flexibilidad de esta técnica permite, especialmente, el uso de disoluciones constituidas por líquidos carbonados volátiles y menos tóxicos que el benceno, aunque el uso de estos últimos sigue siendo posible.

En otras palabras, las ventajas esenciales vinculadas al sistema de inyección, llevado a la práctica en el procedimiento de la invención, con respecto a los sistemas anteriores utilizados para inyección, la puesta en forma
15 de gotículas de líquidos específicamente formulados para la preparación de nanotubos de carbono, son especialmente las siguientes:

- aislamiento entre la parte "superior" del procedimiento, por ejemplo la cámara de almacenamiento del líquido, tal como una disolución y el eventual evaporador y la cámara de reacción calentada;

20 - posibilidad de operar a presión controlada en la cámara del reactor, presión que puede ser inferior a la presión atmosférica;

- posibilidad de utilizar líquidos muy volátiles o líquidos menos volátiles y/o más viscosos;

25 - posibilidad de utilizar diferentes tipos de disoluciones con concentraciones variables, incluso, de forma sorprendente, posibilidad de utilizar suspensiones coloidales de partículas metálicas cuyo tamaño de partículas sea por lo general inferior a 30 micrómetros (ver más adelante);

- generación de gotículas de volumen bien definido;

30 - control del caudal de líquido en un amplio intervalo e independientemente del caudal de gas vector;

- caudal de de líquido reproducible.

35 En el procedimiento de la invención se pueden utilizar todo tipo de hidrocarburos líquidos o composiciones nitrogenadas líquidas; en efecto, gracias al sistema de inyección específico llevado a la práctica según la invención, de forma sorprendente, se pueden utilizar cualquier líquido a base de todo tipo de hidrocarburos líquidos o composiciones nitrogenadas líquidas, incluso líquidos que hasta el momento nunca se habían utilizado con este fin, ni se pensaba que se podían utilizar para el mismo.

40 Ventajosamente, el hidrocarburo líquido (o los hidrocarburos líquidos, si hay varios) se escogen entre hidrocarburos líquidos (a temperatura ordinaria) no aromáticos.

45 Entre los hidrocarburos líquidos no aromáticos a temperatura ambiente se pueden citar, por ejemplo: los alcanos de 5 a 20C, tales como n-pentano, isopentano, hexano, heptano y octano; los alquenos líquidos de 5 a 20C; los alquinos líquidos de 4 a 20C; y los cicloalcanos de 5 a 15C, tales como ciclohexano.

50 Estos hidrocarburos líquidos no aromáticos y especialmente hexano, heptano y ciclohexano son más volátiles que los hidrocarburos líquidos aromáticos, en su caso sustituidos, tales como benceno, tolueno y xileno y por tanto se pueden utilizar, por primera vez, en el procedimiento de preparación de nanotubos de carbono según la invención, gracias al sistema de inyección particular que se lleva a la practica en esta invención.

Por el contrario, el resto de sistemas de generación de aerosoles están menos adaptados al uso de líquidos volátiles.

55 Además, estos líquidos no se habían utilizado antes en la producción de nanotubos, en ningún procedimiento conocido.

60 Los alcanos y cicloalcanos líquidos, tales como el ciclohexano, tienen la ventaja de una toxicidad inferior a la del benceno, que es cancerígeno, y que el tolueno y el xileno que son neurotóxicos.

En cualquier caso, también pueden utilizarse los hidrocarburos aromáticos de 6 a 12 C, en su caso sustituidos, por ejemplo por al menos un grupo alquilo de 1 a 6 C, tales como benceno, tolueno y xileno.

65 El compuesto nitrogenado líquido se elige preferentemente entre las aminas líquidas por ejemplo bencilamina, o entre los nitrilos tales como acetonitrilo.

Además, es importante resaltar que el líquido puede contener un único hidrocarburo nitrogenado) o una mezcla de varios hidrocarburos (o compuestos nitrogenados), en cualquier proporción.

5 El líquido, en forma de partículas líquidas finamente divididas, por ejemplo gotículas, se presenta, preferentemente, en forma de una disolución de (o de los) compuesto(s) metálico(s) precursor(es) de un metal, teniendo dicho metal el papel de catalizador, en el o los hidrocarburo(s) líquido(s).

10 Dicho compuesto metálico precursor de un metal catalizador también denominado "precursor del metal que tiene el papel de catalizador", cuando está presente en la disolución, por lo general se escoge entre los compuestos constituidos por carbono, hidrógeno, en su caso nitrógeno y/u oxígeno y por lo menos un metal.

15 Dicho compuesto metálico precursor de un metal catalizador también se podrá escoger, por ejemplo, entre las sales metálicas y los compuestos organometálicos.

Dichas sales metálicas pueden escogerse entre las sales de metales en la que el contraión del metal está compuesto por un heteroátomo, tal como un halógeno.

20 Dichas sales de metales pueden escogerse entre nitratos, acetatos, acetilacetatos y ftalocianinas de metales, tales como ftalocianina de hierro y ftalocianina de níquel.

Por lo general el metal se escoge entre hierro, cobalto, níquel, rutenio, paladio y platino.

25 Los compuestos preferidos son ferroceno, niqueloceno, cobaltoceno, rutenoceno, ftalocianina de hierro y la ftalocianina de níquel.

30 Debe entenderse que la disolución puede estar formada bien por un compuesto sólido organometálico, o bien por una mezcla de compuestos sólidos, disueltos en el hidrocarburo líquido o el compuesto nitrogenado líquido o en una mezcla de hidrocarburos líquidos o en una mezcla de compuestos nitrogenados líquidos, con la única condición de la solubilidad del producto sólido en el líquido deseado.

La concentración del o de los compuesto(s) de metal precursor de un metal catalizador en la disolución por lo general es de 0,2 a 15 % en masa.

35 Se obtienen resultados particularmente ventajosos con disoluciones al 2,5 % en masa de ferroceno, preferentemente en tolueno y/o ciclohexano.

40 Según otra forma de realización del procedimiento de la invención y precisamente gracias al sistema de inyección específico llevado a la práctica en el mismo, el líquido puede igualmente presentarse en forma de una suspensión coloidal de partículas o, más exactamente, de nanopartículas metálicas en dicho al menos un hidrocarburo líquido o en dicho al menos un compuesto nitrogenado líquido.

45 Además, el líquido puede estar igualmente en forma de una suspensión coloidal de partículas en la que se ha(n) disuelto, además uno o varios precursores del metal tales como los anteriormente citados.

50 El líquido de puesta en suspensión tiene, aquí y en el caso especial en el que el líquido sea una disolución, el papel de fuente carbonada o de fuente carbonada y nitrogenada. Debe entenderse que el líquido puede estar constituido por un solo hidrocarburo o bien por una mezcla de dos o varios de los hidrocarburos líquidos citados anteriormente. O bien, el líquido puede estar constituido por un solo compuesto o bien por una mezcla de dos compuestos nitrogenados líquidos.

55 Ventajosamente, las nanopartículas se escogen entre nanopartículas de hierro, níquel, cobalto, rutenio, paladio, platino, etc., y sus mezclas o sus aleaciones: es decir, las aleaciones de dos o más de estos metales, entre sí o con otros metales.

60 En el caso en que el líquido está en forma de disolución, puede contener, además uno o varios compuesto(s) que favorezcan el crecimiento de los nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono y nitrógeno (dopados con nitrógeno), tales como el tiofeno o los precursores de tierras raras (tales como Y, La, Ce, por ejemplo nitratos o alcóxidos de los mismos).

65 Ventajosamente, las partículas líquidas finamente divididas, tales como gotículas, tienen una dimensión, por ejemplo, un diámetro de varias décimas de micrómetro a varias decenas de micrómetros, preferentemente de 0,1 a 20 micrómetros.

El sistema de inyección funciona por lo general por impulsos, el número de impulsos es por lo general de 0,9 a 1200 por minuto.

- Y a cada impulso se inyecta un volumen de líquido cuyo intervalo varía a la vez en función de la duración de la abertura de la válvula de jeringa (por lo general de 0,5 a 12 ms) y del líquido usado, y de la presión aplicada en el depósito, este volumen puede ser, por ejemplo, de 2 a 100 microlitros.
- 5 En su caso, las partículas líquidas finamente divididas, tales como las gotículas formadas por el sistema de inyección, antes de su introducción en la cámara de reacción, se evaporan en un dispositivo de evaporación.
- 10 Ventajosamente, la pirólisis se realiza a una temperatura de 600 a 1.100°C, preferentemente de 800 a 1000°C, aún más preferentemente 800 a 900°C.
- Ventajosamente, la pirólisis se realiza durante un periodo de 5 a 60 min, preferentemente de 15 a 30 minutos. Esta duración varía claramente según el tamaño del reactor.
- 15 Ventajosamente, la presión en la cámara de reacción es una presión controlada, por ejemplo inferior a la presión atmosférica.
- Los nanotubos de carbono o los nanotubos de carbono dopados nitrógeno pueden prepararse directamente en las paredes de la cámara de reacción que de este modo actúan como soporte para su deposición y su crecimiento. En ese caso, el líquido debe contener un compuesto metálico precursor de un metal que tiene el papel de catalizador.
- 20 O bien, se puede prever al menos un sustrato situado en el interior de la cámara de reacción sobre el que se realiza el depósito y el crecimiento de los nanotubos.
- 25 En una forma de realización, el líquido no contiene compuesto metálico precursor de un metal catalizador y el sustrato está provisto de un depósito de catalizador.
- En otra forma de realización, el líquido contiene uno o varios compuesto(s) de metal precursor de un metal catalizador y el sustrato está provisto o no está provisto de un depósito de catalizador.
- 30 En otras palabras, si el precursor del metal que tiene el papel de catalizador no se encuentra en la disolución, es decir, que el líquido inyectado solo está constituido por hidrocarburo(s) o compuesto(s) nitrogenado(s), entonces el sustrato deberá estar provisto de un depósito de catalizador(es) metálico(s), y si el precursor del metal que tiene el papel de catalizador se encuentra en la disolución, es decir que el líquido inyectado está compuesto por hidrocarburo(s) o compuesto(s) nitrogenado(s) y por precursor(es) metálico(s), entonces el sustrato podrá contener o no contener un depósito de catalizador(es) metálico(s).
- 35 Según el procedimiento de la invención, y de nuevo esencialmente gracias al sistema de inyección específico que lleva a la práctica, el depósito y el crecimiento pueden realizarse sobre cualquier tipo de sustrato, con la condición de que dicho sustrato resista la temperatura de pirólisis.
- 40 El sustrato puede elegirse, por ejemplo, entre sustratos de cuarzo, de silicio y los sustratos de óxidos metálicos, tales como Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO y ZrO_2 .
- 45 El sustrato puede ser también un tejido de fibras de carbono o de fibras de carbono dopadas con nitrógeno.
- El sustrato, antes del depósito y el crecimiento de los nanotubos, puede estar provisto de un depósito de catalizador, en ese caso, el líquido inyectado puede no contener compuesto metálico precursor de un metal que tiene el papel de catalizador.
- 50 Por lo general, este depósito de catalizador comprende uno o varios metales elegidos por lo general entre los metales de transición, tales como Fe, Ni, Co y de otros metales tales como Pd, Ru y Pt.
- El depósito de catalizador puede estar en forma de capa delgada, pero también puede estar depositado de forma discontinua.
- 55 Cuando el depósito es discontinuo, puede estar ordenado o no y estar en forma de entidades discretas, por ejemplo, de gotas, motivos, manchas o puntos de catalizador.
- 60 Si el depósito está ordenado y organizado, dichas entidades discretas están dispuestas por lo general en forma de red o motivo, y es posible generar análogamente nanotubos de carbono o nanotubos de carbono dopados con nitrógeno dispuestos de igual manera en red, en motivo, por ejemplo según un motivo en el que los nanotubos están alineados, por ejemplo según un motivo regular.
- 65 Los motivos de nanotubos que se pueden obtener sobre sustratos y que pueden probarse en emisión de campo son una red de líneas o filas de nanotubos interconectados.

Igualmente, el sustrato puede estar constituido por una capa de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados nitrógeno o varias capas de nanotubos superpuestas. Se crea de esta forma, con el procedimiento según la invención, una estructura multicapa de nanotubos.

5 La invención se refiere, además, a un dispositivo para llevar a la práctica el procedimiento, descrito anteriormente, que comprende:

10 - una cámara de reacción en la que se preparan los nanotubos de carbono o los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno mediante pirólisis de un líquido que contenga al menos un hidrocarburo líquido precursor de carbono o al menos un compuesto líquido precursor de carbono y nitrógeno constituido por átomos de carbono, de nitrógeno y en su caso de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos tales como el oxígeno, y, en su caso, al menos un compuesto metálico precursor de un metal catalizador;

15 - medios para poner dicho líquido bajo presión en forma de partículas líquidas finamente divididas, tales como gotículas, para vehicular dichas partículas finamente divididas, tales como gotículas, mediante una corriente gas vector e introducirlas en la cámara de reacción;

20 dispositivo en el que dichos medios para poner dicho líquido en la forma de partículas líquidas finamente divididas, para vehicular estas e introducirlas en cámara de reacción comprendiendo un sistema de inyección, específico, preferentemente periódico, provisto de una cabeza de inyección, y un anillo de conexión, en la que está prevista una llegada de corriente de gas vector, que conecta el sistema de inyección a la cámara de reacción, en su caso mediante un dispositivo de evaporación.

25 Ventajosamente, la pared lateral del anillo de conexión contiene al menos un conducto de llegada de gas vector, dicho conducto de llegada de gas vector desemboca en una garganta anular que rodea la cabeza de inyección del sistema de inyección de partículas líquidas y situada en su parte posterior, con el fin de rodearla sin perturbar las partículas líquidas finamente divididas.

30 La invención se va a describir a continuación de forma más detallada en la memoria descriptiva siguiente, dada a título ilustrativo y no limitativo y en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- la figura 1 es una vista lateral en sección de un dispositivo para llevar a la práctica el procedimiento de la invención;

35 - la figura 2 es una vista lateral en sección del sistema de inyección llevado a la práctica en el procedimiento de la invención, provisto de un anillo de conexión;

40 - las figuras 3A y 3B son micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido de los productos carbonados, tales como se recogen tras la síntesis, y obtenidos a partir de una disolución al 5 % de ferroceno en tolueno pirolizado a 850°C (figura 3A) y 900°C (figura 3B) durante 15 min;

45 - las figuras 4A, 4B, 4C y 4D son micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido de los productos carbonados, tales como se recogen tras la síntesis, y obtenidos a partir de una disolución al 2,5 % de ferroceno en tolueno pirolizado a 800°C durante 15 min (figuras 4A y 4B), y 850°C (figuras 4C y 4D);

- las figuras 5A y 5B son micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido de los productos carbonados, tales como se recogen tras la síntesis, y obtenidos a partir de una disolución al 2,5 % de ferroceno en tolueno pirolizado a 850°C durante 15 min, sin evaporador;

50 - las figuras 6A y 6B son micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido de los productos carbonados, tales como se recogen tras la síntesis, y obtenidos a partir de una disolución al 2,5 % de ferroceno en tolueno pirolizado a 850°C durante 30 min, sin evaporador;

55 - la figura 7 es una micrografía realizada con el microscopio electrónico de barrido del conjunto de la muestra obtenida a partir de una disolución al 5 % de ferroceno en xileno pirolizado a 850°C durante 15 min;

- las figuras 8A y 8B son micrografías realizadas con el microscopio electrónico, respectivamente, del conjunto de la muestra y del corte de un paquete de nanotubos obtenidos a partir de una disolución al 5 % de ferroceno en ciclohexano, pirolizado a 850°C durante 15 min;

60 - las figuras 9A a 9D son micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido de nanotubos prácticamente exentos de subproductos y obtenidos a partir de una disolución al 2,5 % de ferroceno en ciclohexano pirolizado a 850°C durante 15 min;

65 - las figuras 9E y 9F son micrografías realizadas con el microscopio electrónico de transmisión de nanotubos obtenidos a partir de una disolución al 2,5 % de ferroceno en ciclohexano pirolizado a 850°C durante 15 minutos;

- la figura 10 es una micrografía realizada con el microscopio electrónico de barrido de nanotubos alineados perpendicularmente al sustrato de cuarzo y obtenidos a partir de una disolución de ferroceno al 2,5 % en tolueno pirolizado a 850°C durante 15 min;

5 - las figuras 11A y 11B son micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido de nanotubos depositados sobre tejidos de fibra de carbono a partir de una disolución de ferroceno en el tolueno pirolizado a 850°C.

10 De forma más detallada, el procedimiento según la invención puede ser llevado a la práctica, por ejemplo, con un dispositivo como el que se describe en la figura 1.

Este dispositivo puede, de forma general, dividirse en cuatro o cinco partes, según contenga o no un evaporador.

15 El dispositivo comprende, en primer lugar, medios para alimentar el sistema de inyección en líquido.

En la figura 1, estos medios que comprenden una cámara o depósito (1), por ejemplo hechos de acero inoxidable, que contiene el líquido (2), que está unido a la entrada del sistema de inyección del inyector mediante un conducto hecho, por ejemplo, de Teflón® (3). El conjunto de estos medios de alimentación está diseñado para que se pueda someter a una presión que permita encaminar el líquido hacia el inyector.

20 Esta presión puede, por ejemplo, ser el resultado de la introducción por la parte superior de la cámara o depósito, es decir en la parte (4) situada por encima del nivel de líquido, de un gas presurizado (5), es decir cuya presión es por lo general de 1 a 5 veces la presión atmosférica. Este gas puede ser análogo del gas vector pero no tiene obligatoriamente que ser el mismo gas, debe sin embargo ser inerte, por lo que por lo general se escoge entre los gases inertes tales como Ar, He, N₂, etc.

La cámara o depósito (1) está diseñada para ser almacenada a temperatura ambiente o a cualquier otra temperatura que no ocasione reacciones en el seno del líquido, como una disolución.

30 El dispositivo comprende además medios de inyección (6) que, según la invención, comprenden preferentemente, un inyector del tipo inyector de motor térmico utilizado en el sector del automóvil, medios de control de dicho inyector, constituidos por lo general por un cajetín de control controlado por un sistema microprocesador y, finalmente, un anillo de conexión (7) del inyector con evaporador (8) o directamente a la cámara de reacción o reactor (9).

35 Dicho anillo de conexión comprende un circuito de fluido de refrigeración, como agua, y una llegada del gas vector (10).

40 El gas vector puede ser cualquiera, pero por lo general se escoge entre Ar, He, N₂, H₂, etc. o sus mezclas. Preferentemente, el gas vector es argón o una mezcla de argón y de hidrógeno.

45 El sistema de inyección opera, preferentemente, en modo pulsado, y permite inyectar en cada accionamiento un conjunto de gotículas de un volumen dado.

A modo de ejemplo, se pueden realizar de 0,9 a 1200 inyecciones por minuto, permitiendo cada inyección inyectar una masa de líquido variable con el plazo de abertura de la válvula de aguja y el líquido usado, y variando igualmente el volumen de las gotículas con los mismos parámetros citados.

50 Para que la inyección sea posible, es necesario que la presión por encima del nivel del líquido, situado en el depósito o cámara de almacenamiento (1), sea superior a la presión en el interior del evaporador (8) o del reactor (9).

55 Según la invención, el inyector está compuesto por una válvula del tipo válvula de aguja cuya duración y frecuencia de abertura están controladas. A modo de ejemplo, la duración de la abertura es por lo general de 0,5 a 12 milisegundos y la frecuencia de abertura es de 0,016 a 20 Hz.

60 Además, la duración de la abertura permite controlar el volumen de las gotículas y la duración total de inyección queda fijada por la frecuencia de inyección y el número de impulsiones.

A modo de ejemplo, la duración total de inyección es por lo general de 5 a 60 minutos.

65 La realización de un sistema de inyección específico de ese tipo representa un gran número de ventajas que ya se han expuesto anteriormente.

En la figura 1, el conjunto inyector (6) y anillo de conexión (7) está representado en sección lateral, el picado (14)

asegura la salida hacia un cajetín de control mediante microprocesador (no representado) y un orificio (10) permite la llegada de gas vector.

5 La figura 2 es una vista de la parte superior, ampliada, en sección, del conjunto inyector (6) y anillo de conexión (7), que muestra la llegada del gas vector (10), y los mandrilados (15) que permiten la circulación del agua de refrigeración. El anillo de conexión (7) está conectado (16) con el evaporador.

10 La llegada del gas vector (10), a la altura del anillo de conexión, está diseñada de forma que no perturbe el conjunto de gotículas emitidas por el inyector (18). Está constituida por una garganta o canaleta circular, o mejor aún anular (19) situada en la parte trasera de la cabeza de inyección (18) (en el dibujo, se trata de la muesca en la que desemboca el conducto 10).

15 En dicho conjunto inyector (6) y anillo de conexión (7), la disolución o suspensión que llega bajo presión por la canalización (17) se pone en forma finamente dividida, por ejemplo en forma de gotículas en el inyector (6) y estas gotículas se emiten en (18) desde la cabeza de inyección del sistema de inyección al interior del evaporador, y se encaminan hacia el reactor mediante el gas vector introducido en (10), y que después vuelve a salir por la garganta 19, rodeando la cabeza de inyección. El gas vector rodea de este modo las partículas finamente divididas sin perturbarlas.

20 El dispositivo de la figura 1 puede, en su caso, comprender medios de evaporación que pueden estar, por ejemplo, en la forma de un tubo metálico (8) calentado situado antes de la cámara de reacción. Este sistema de evaporación tiene por objeto evaporar las gotículas emitidas por el inyector.

25 Este sistema de evaporación es opcional, en el sentido que no es necesario en todas las condiciones de operación. En particular, cuando los caudales de disolución inyectados son pequeños con respecto a la capacidad volumétrica del reactor y del caudal de gas vector, entonces no es obligatoriamente necesario utilizar el evaporador.

30 Otra parte del dispositivo de la figura 1, para llevar a la práctica el procedimiento de la invención, está situada en la cámara de reacción que está provista de medios para llevarla hasta la temperatura de pirólisis del líquido inyectado.

La cámara de reacción o reactor (9) tiene por lo general una forma tubular y por lo general está hecha en un material como cuarzo, alúmina, o cualquier material resistente en el intervalo de temperaturas 600-1100°C.

35 Estos medios para llevar la cámara de reacción hasta la temperatura de pirólisis comprenden por lo general un horno (11), por ejemplo un horno tubular o de sección cuadrada, en el que se coloca la cámara de reacción (9).

El horno (11) por lo general está controlado mediante un programador de temperatura.

40 La última parte del dispositivo de la figura 1 es la parte de evacuación de los gases y se compone, por ejemplo, de un sistema de refrigeración de los gases (12) procedentes de las reacciones que se han producido en la cámara de reacción, seguido por una trampa enfriada a la temperatura del hielo (13) y de un borboteador sumergido en acetona.

45 En una variante, la trampa (13) puede sustituirse por un sistema de filtro.

Un protocolo operativo para llevar a la práctica el procedimiento según la invención, con el dispositivo de la figura 1, puede desarrollarse de la siguiente forma:

50 - la cámara o depósito (1) se llena con el líquido (la disolución o la suspensión coloidal) (2), preparada con antelación, como se han descrito más arriba;

- el gas vector (5) se introduce en el dispositivo; se ha visto que el gas más utilizado es argón o una mezcla argón/hidrógeno;

55 - el horno (11) se somete a continuación a un programa de aumento de la temperatura para alcanzar la región de temperatura ideal, que se sitúa entre 700 y 1100°C;

- en cuanto el horno (11) alcanza la temperatura deseada, el inyector (6) se acciona;

60 - el funcionamiento del dispositivo puede detenerse tras duraciones muy cortas del orden, por ejemplo, de 15 minutos o puede continuar durante plazos más largos, en función de la capacidad del reactor.

65 La duración del funcionamiento, de la producción, no solo está condicionada por la capacidad del reactor, sino también por el grado de limpieza deseada para los nanotubos producidos durante ese tiempo, es decir, que la calidad de los nanotubos puede disminuir eventualmente tras un determinado intervalo de producción.

Los nanotubos alineados y largos producidos con el procedimiento de la invención pueden utilizarse en campos muy variados tal como el refuerzo mecánico de diferentes matrices, por ejemplo polímeros, materiales cerámicos o materiales metálicos.

- 5 También pueden conseguir que los materiales se vuelvan más funcionales, por ejemplo conferir propiedades de conducción o magnetismo a determinados polímeros.

Los nanotubos producidos con el procedimiento de la invención, que están alineados perpendicularmente a sustratos, pueden utilizarse como fuentes de emisión de campo, por ejemplo en dispositivos de pantalla plana. Finalmente, un último campo en el que estos materiales pueden encontrar aplicación es el de las nuevas tecnologías energéticas, como por ejemplo los electrodos para pilas de combustible.

10 A continuación, la invención se va a describir en referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan como ilustración y no como una limitación.

15 En estos ejemplos, se preparan los nanotubos de carbono por el procedimiento de la invención, realizando la instalación descrita en la figura 1.

20 Ejemplos

Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparan nanotubos alineados, directamente en el reactor, a partir de disoluciones de ferroceno en tolueno.

25 El hidrocarburo líquido utilizado es tolueno y el precursor del metal (Fe) que tiene el papel de catalizador es ferroceno.

30 La disolución de ferroceno, sólido, en tolueno se realiza mediante un baño de ultrasonidos. La disolución resultante se vierte a continuación en la cámara de líquido y se aplica una presión de 1 bar (100 kPa) de argón para impulsar el líquido hacia el inyector.

Ejemplo 1A

35 La disolución es una disolución al 5% en masa de ferroceno.

Se procede a 2.701 inyecciones de gotículas con una frecuencia de 180 inyecciones por minuto. La duración de la abertura de la válvula de aguja es de 0,75 milisegundos. La duración del experimento es por tanto de 15 minutos y la masa de solución inyectada es de 9 gramos, es decir aproximadamente 0,135 gramos de hierro que tiene el papel de catalizador. El gas vector es argón con un caudal de 1 litro por minuto.

45 Se han ensayado dos temperaturas de pirólisis: 850 y 900°C. En ambos casos, se obtuvo un depósito carbonado sobre las paredes del reactor, y la masa de producto es superior a 1 gramo. La masa de producto obtenido aumenta con la temperatura, es de 1,141 g a 850 C y de 1,500 g a 900°C. Este resultado lleva a un rendimiento en producto carbonado con respecto a la masa de catalizador Fe inicial muy elevado. De este modo, el rendimiento pasa de 744 a 1009 % cuando la temperatura pasa de 850 a 900°C.

50 Las observaciones con el microscopio electrónico de barrido muestran la presencia de capas de nanotubos alineados de forma semejante a una alfombra. El espesor de estas capas, es decir, la longitud de los nanotubos, aumenta cuando lo hace la temperatura de pirólisis, es de aproximadamente 150 micrómetros a 850°C y de aproximadamente 400 micrómetros a 900°C. Las velocidades de crecimiento a estas dos temperaturas de pirólisis son respectivamente 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ y 27 $\mu\text{m}/\text{min}$. Las observaciones con el microscopio electrónico de transmisión de los nanotubos individuales resaltan la estructura multi hojas. En las condiciones de síntesis anteriormente expuestas, sigue quedando en el interior del producto carbonado una pequeña cantidad de subproductos en forma de aglomerados de partículas carbonadas.

55 La micrografía de la figura 3A se refiere a los productos carbonados, tales como fueron recogidos tras la síntesis, obtenidos mediante pirólisis a 850°C de una disolución como la que se ha descrito anteriormente. Muestra el conjunto de la muestra constituida por varios paquetes de nanotubos alineados, que se parecen a "fragmentos de una alfombra".

60 La micrografía de la figura 3B se refiere a los productos carbonados, tales como fueron recogidos tras la síntesis obtenida mediante pirólisis a 900°C de la disolución anteriormente descrita, muestra el corte de un paquete de nanotubos alineados con algunos aglomerados de partículas.

65 Ejemplo 1B

La disolución es una disolución al 2,5% en masa de ferroceno.

5 1 - Se procedió a 2.566 inyecciones de gotículas con una frecuencia de 171 inyecciones por minuto. La duración de la abertura de la válvula de aguja es de 0,75 milisegundos. La duración del experimento es por tanto de 15 minutos y la masa de solución inyectada es de 8 gramos, es decir aproximadamente 0,06 gramos de hierro que tiene el papel de catalizador. El gas vector es argón con un caudal de 1 litro por minuto.

10 Se ensayaron tres temperaturas de pirólisis: 800, 850 y 900°C. En los tres casos, se obtuvo un depósito carbonado sobre las paredes del reactor, y la masa de producto aumenta con la temperatura de pirólisis (de 272 mg a 1,029 g). Este resultado lleva a un rendimiento en producto carbonado con respecto a la masa de catalizador Fe inicial muy elevado que varía entre 353 y 1.615 % cuando la temperatura pasa de 800 a 900°C.

15 Como en el caso del ejemplo 1A, las observaciones con el microscopio electrónico de barrido muestran la presencia de capas de nanotubos alineados. Es importante resaltar la cantidad despreciable, casi completa ausencia de subproductos, lo contrario que en el ejemplo 1A.

20 El espesor de las capas, es decir, la longitud de los nanotubos aumenta cuando lo hace la temperatura de pirólisis, es de aproximadamente 100 micrómetros a 800°C, 280 micrómetros a 850°C y 400 micrómetros a 900°C.

Las velocidades de crecimiento a estas tres temperaturas de pirólisis son respectivamente de 7 µm/min., 19 µm/min., y 27 µm/min. Se trata también de nanotubos multi-hojas.

25 Las micrografías de las figuras 4A a 4D se refieren a los productos carbonados, tales como fueron recogidos tras la síntesis obtenida mediante pirólisis de una disolución a 2,5 % de ferroceno en tolueno.

La micrografía de la figura 4A, en la cual la síntesis se llevo a cabo a 800°C, muestra el corte de un paquete de nanotubos alineados y limpios con una ausencia casi completa de subproductos.

30 La micrografía de la figura 4B en la cual la síntesis se llevó a cabo a 800°C representa la superficie de un paquete de nanotubos alineados, con el extremo de los nanotubos apuntando hacia la parte superior.

35 La micrografía de la figura 4C en la cual la síntesis se llevó a cabo a 850°C es una micrografía con fuerte aumento del corte de un paquete de nanotubos alineados que confirma la ausencia casi completa de subproductos.

La micrografía de la figura 4D en la cual la síntesis se llevó a cabo a 850°C es una micrografía con fuerte aumento de la superficie de un paquete de nanotubos alineados que muestra el extremo de los nanotubos apuntando hacia la parte superior y la limpieza de la superficie.

40 2 - En las mismas condiciones que anteriormente, se realizó un experimento suprimiendo la pieza del evaporador en el del dispositivo experimental. La temperatura de pirólisis se fijó a 850°C.

45 La masa de producto obtenido es de 736 mg y el rendimiento con respecto a la masa inicial de catalizador aumenta en ausencia del evaporador (1.127 % comparé a 840 % en presencia del evaporador).

Les nanotubos obtenidos siguen estando alineados de forma semejante a una alfombra y se puede comprobar la casi completa ausencia de subproductos. El espesor de las capas de nanotubos es de aproximadamente 380 micrómetros. La velocidad de crecimiento es de 25 µm/min.

50 Lea micrografías de las figuras 5A a 5B, realizadas con el microscopio electrónico de barrido, se refiere a los productos carbonados, tales como fueron recogidos tras la síntesis, obtenidos mediante pirólisis a 850 C de una disolución a 2, 5 % de ferroceno en tolueno, sin hacer uso del evaporador.

55 La micrografía de la figura 5A proporciona un aspecto global de la muestra, mostrando paquetes de nanotubos alineados, exentos de subproductos.

La micrografía de la figura 5B muestra la superficie que se puede calificar como muy limpia de un paquete de nanotubos alineados que apuntan hacia la parte superior.

60 3 - Con esta misma disolución al 2,5% de ferroceno, se realizó un experimento modificando los parámetros de inyección, es decir, 5.132 inyecciones de gotículas con una frecuencia de 171 inyecciones por minuto. La duración de la abertura de la válvula de aguja es de 0,75 milisegundos. La duración del experimento es por tanto de 30 minutos y la masa de solución inyectada es de 16 gramos, es decir aproximadamente 0,12 gramos de hierro que tiene el papel de catalizador. El gas vector es argón con un caudal de 1 litro por minuto. La temperatura de pirólisis se fijó a 850°C.

65

Como en el caso de los experimentos anteriores, el rendimiento con respecto a la masa inicial de catalizador sigue siendo alta, es decir: 1.351 %, y la masa de producto obtenido llega a los 1,741 g. La observación con el microscopio electrónico de barrido muestra las capas de nanotubos alineados que contienen una elevada proporción de nanotubos es decir, prácticamente exentos de subproductos. Además, el espesor de las capas es extremadamente alto, ya que puede alcanzar 1 mm, y el grado de alineamiento de los nanotubos en las capas es muy importante. La velocidad de crecimiento es de 33 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Las micrografías de las figuras 6A y 6B se refieren a los productos carbonados, tales como fueron recogidos tras la síntesis, obtenidos mediante pirólisis a 850°C de una disolución a 2,5 % de ferroceno en tolueno sin hacer uso del evaporador.

La micrografía de la figura 6A proporciona un aspecto global de la muestra, mostrando paquetes de nanotubos alineados, exentos de subproductos.

La micrografía de la figura 6B muestra el corte de un paquete de nanotubos alineados que se puede calificar como limpio.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se preparan de los nanotubos alineados, directamente en el reactor, a partir de disoluciones de ferroceno en xileno.

El hidrocarburo líquido usado es xileno y el precursor del metal (Fe) que tiene el papel de catalizador es ferroceno. La disolución del ferroceno, sólido, en xileno se realiza mediante un baño de ultrasonidos. La disolución resultante se vierte a continuación en la cámara de líquido y se aplica una presión de 1 bar (100 kPa) de argón para impulsar el líquido hacia el inyector.

Ejemplo 2A

La disolución es una disolución al 5 % en masa de ferroceno.

Se procedió a 2.701 inyecciones de gotículas con una frecuencia de 180 inyecciones por minuto. La duración de la abertura de la válvula de aguja es de 0,75 milisegundos. La duración del experimento es por tanto de 15 minutos y la masa de solución inyectada es de 10,5 gramos, es decir aproximadamente 0,158 gramo de hierro que tiene el papel de catalizador. Le gas vector es argón con un caudal de 1 litro por minuto.

La temperatura de pirólisis es de 850°C. Se obtuvo un depósito carbonado sobre las paredes del reactor, y la masa de producto es de 1,063 gramos. Este resultado lleva a un rendimiento en producto carbonado con respecto a la masa de catalizador Fe inicial de 574 %.

Las observaciones con el microscopio electrónico de barrido muestran la presencia de capas de nanotubos alineados de forma semejante a una alfombra. El espesor de estas capas, es decir, la longitud de los nanotubos es de aproximadamente 150 micrómetros. La velocidad de crecimiento es de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$. En las condiciones de síntesis anteriormente expuestas, sigue quedando en el interior del producto carbonado una pequeña cantidad de subproductos en forma de aglomerados de partículas carbonadas.

La micrografía de la figura 7, realizada con el microscopio electrónico de barrido, muestra el conjunto de la muestra obtenido tras la síntesis, que se muestra en forma de paquetes de nanotubos alineados.

Ejemplo 2B

La disolución es una disolución al 2,5% en masa de ferroceno.

En un procedimiento a 2.701 inyecciones de gotículas con una frecuencia de 180 inyecciones por minuto. La duración de la abertura de la válvula de aguja es de 0,75 milisegundos. La duración del experimento es por tanto de 15 minutos y la masa de solución inyectada es de 11, 2 gramos, es decir aproximadamente 0,084 gramo de hierro que tiene el papel de catalizador. Le gas vector es argón con un caudal de 1 litro por minuto.

La temperatura de pirólisis es de 850°C. La masa del depósito carbonado obtenido sobre las paredes del reactor es 1,096 gramos. Este resultado lleva a un rendimiento en producto carbonado con respecto a la masa de catalizador Fe inicial de 1 205 %.

El espesor de las capas de nanotubos observadas al microscopio electrónico de barrido es de aproximadamente 200 micrómetros. La velocidad de crecimiento es de 13 $\mu\text{m}/\text{min}$. En este caso, persiste aún en el seno del producto carbonado una pequeña cantidad de subproductos que es inferior a la obtenida con las condiciones de síntesis mencionadas en el ejemplo 2A.

Ejemplo 3

5 En este ejemplo, se preparan los nanotubos alineados, directamente en el reactor, a partir de disoluciones de ferroceno en ciclohexano.

10 El hidrocarburo líquido usado fue el ciclohexano y el precursor del metal (Fe) que tiene el papel de catalizador fue ferroceno. La disolución del ferroceno, sólido, en ciclohexano se realizó mediante un baño de ultrasonidos. La disolución resultante se vertió a continuación en la cámara de líquido (véase la figura 1) y se aplicó una presión de 1 bar (100 kPa) de argón para impulsar el líquido hacia el inyector.

Ejemplo 3A

15 La disolución es una disolución al 5% en masa de ferroceno.

20 Se procedió a 2.701 inyecciones de gotículas con una frecuencia de 180 inyecciones por minuto. La duración de la abertura de la válvula de aguja es de 0,75 milisegundos. La duración del experimento es por tanto de 15 minutos y la masa de solución inyectada es de 9,1 gramos, es decir aproximadamente 0,137 gramo de hierro que tiene el papel de catalizador. El gas vector es argón con un caudal de 1 litro por minuto.

La temperatura de pirólisis es de 850 C. La masa de depósito carbonado obtenido sobre las paredes del reactor es 691 mg. Este resultado lleva a un rendimiento en producto carbonado con respecto a la masa de catalizador Fe inicial de 406 %.

25 Las observaciones con el microscopio electrónico de barrido muestran la presencia de capas de nanotubos alineados de forma semejante a una alfombra. El espesor de estas capas, es decir, la longitud de los nanotubos es de aproximadamente 200 micrómetros. La velocidad de crecimiento es de 13 $\mu\text{m}/\text{min}$. En las condiciones de síntesis anteriormente expuestas, sigue quedando en el interior del producto carbonado una pequeña cantidad de subproductos en forma de aglomerados de partículas carbonadas repartidos por la superficie o los cortes de las
30 capas de nanotubos.

La micrografía de la figura 8A, realizada con el microscopio electrónico de barrido, muestra el conjunto de la muestra, que se muestra en forma de paquetes de nanotubos alineados.

35 La micrografía de la figura 8B muestra el corte de un paquete de nanotubos alineados que contienen una cantidad pequeña de subproductos en forma de aglomerados de partículas.

Ejemplo 3B

40 La disolución es una disolución al 2, 5% en masa de ferroceno.

45 Se procedió a 2.701 inyecciones de gotículas con una frecuencia de 180 inyecciones por minuto. La duración de la abertura de la válvula de aguja es de 0,75 milisegundos. La duración del experimento es por tanto de 15 minutos y la masa de solución inyectada es de 8,6 gramos, es decir aproximadamente 0,064 gramo de hierro que tiene el papel de catalizador. Le gas vector es argón con un caudal de 1 litro por minuto.

50 La temperatura de pirólisis es de 850 C. La masa de depósito carbonado obtenido sobre las paredes del reactor es de 1,168 gramos. Este resultado lleva a un rendimiento en producto carbonado con respecto a la masa de catalizador Fe inicial de 1.710%.

Las capas de nanotubos observadas al microscopio electrónico de barrido son extremadamente "limpias", es decir, prácticamente exentas de subproductos, y su espesor puede alcanzar los 950 micrómetros. La velocidad de crecimiento es de 63 $\mu\text{m}/\text{min}$.

55 Las micrografías de las figuras 9A a 9D, realizadas con el microscopio electrónico de barrido muestran respectivamente: el conjunto de la muestra que se muestra en forma de paquetes de nanotubos alineados, muy limpios (figuras 9A y 9B), el corte de un paquete de nanotubos alineados, prácticamente exento de subproductos (figura 9C) y, finalmente, el grado de alineamiento elevado de los nanotubos en el corte de un paquete de nanotubos (figura 9D).

60 La caracterización de los productos obtenidos al llevar a la práctica el procedimiento de la invención según este ejemplo se realizó mediante análisis con microscopía electrónica de transmisión (MET), con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRMET), y mediante análisis por difracción de rayos X (DRX). Estos análisis, y en particular los clichés realizados con la microscopía electrónica de transmisión (figuras 9E a 9F) muestran que los
65 nanotubos son muy rectilíneos con respecto al conjunto de los nanotubos producidos mediante un procedimiento de CVD clásico, y muestran una estructura bien definida con pocos defectos.

Conclusión

5 A la vista de los diferentes ensayos realizados en los ejemplos 1 a 3, parece que con independencia del hidrocarburo utilizado, las disoluciones que contienen 2,5 % de ferroceno permiten la producción de los nanotubos más limpios, y bien alineados.

10 Además, la longitud se puede controlar, concretamente por la duración y la temperatura de pirólisis y por la naturaleza del hidrocarburo líquido usado. De este modo, la pirólisis de disoluciones de tolueno al 2,5 % en ferroceno durante 30 min así como la pirólisis de disoluciones de ciclohexano a 2,5 % de ferroceno durante 15 min permite la producción de nanotubos muy largos (del orden del milímetro) y extremadamente limpios.

Ejemplo 4

15 En este ejemplo, se preparan los nanotubos sobre sustratos a partir de disoluciones de ferroceno en tolueno.

20 El hidrocarburo líquido usado es tolueno y el precursor del metal (Fe) que tiene el papel de catalizador es ferroceno a una concentración del 2,5 % en la disolución. La disolución del ferroceno, sólido, en tolueno se realizó mediante un baño de ultrasonidos. La disolución resultante se vierte a continuación en la cámara de líquido y se aplica una presión de 1 bar (100 kPa) de argón para impulsar el líquido hacia el inyector.

Ejemplo 4A

25 Crecimiento sobre sustratos de cuarzo y silicio.

Los sustratos de cuarzo y silicio tienen una sección cuadrada de aproximadamente 1 x 1 cm. Previamente se habían colocado en el reactor de pirólisis.

30 Se procede a 2.566 inyecciones de gotículas con una frecuencia de 171 inyecciones por minuto. La duración de la abertura de la válvula de aguja es de 0,75 milisegundos. La duración del experimento es por tanto de 15 minutos y la masa de solución inyectada fue de 8 gramos, es decir aproximadamente 0,06 gramos de hierro que tiene el papel de catalizador. El gas vector es argón con un caudal de 1 litro por minuto.

35 La temperatura de pirólisis es de 850°C. Se obtuvo un depósito de carbono a la vez sobre las paredes del reactor y sobre el sustrato de cuarzo o silicio. A simple vista, este depósito parecía relativamente homogéneo.

40 Las observaciones con el microscopio electrónico de barrido muestran que el depósito carbonado estaba constituido por nanotubos alineados perpendicularmente al sustrato de cuarzo o de silicio. El grado de alineamiento es elevado y los nanotubos están prácticamente exentos de subproductos. El espesor de la capa de nanotubos depositada sobre los sustratos tiene aproximadamente 370 micrómetros. La velocidad de crecimiento es de 24 µm/min.

La micrografía de la figura 10, realizada con el microscopio electrónico de barrido, muestra los nanotubos alineados perpendicularmente a la superficie de un sustrato de cuarzo.

45 Ejemplo 4B

Crecimiento sobre tejidos de fibras de carbono.

50 El tejido de fibras de carbono de sección cuadrada de aproximadamente 1 x 1 cm se había colocado previamente en el reactor de pirólisis.

55 Los parámetros de inyección y de pirólisis son idénticos a los mencionados en el ejemplo 4A. Se obtuvo un depósito de carbono a la vez sobre las paredes del reactor y sobre el sustrato de cuarzo o silicio. A simple vista, este depósito parecía relativamente homogéneo.

Las observaciones con el microscopio electrónico de barrido muestran la formación de "nódulos" a la vez en la superficie de las fibras, pero también en los espacios interfibrilares. Estos "nódulos" están compuestos por nanotubos solapados y algunas partículas.

60 Las micrografías de las figuras 11A y 11B, realizadas con el microscopio electrónico de barrido, muestran los nanotubos solapados depositados en la superficie de las fibras o en los espacios interfibrilares.

Conclusión

65 Como consecuencia del ejemplo 4 es por lo tanto posible hacer crecer nanotubos alineados y "limpios" sobre sustratos de cuarzo o de silicio.

5 Igualmente, es posible hacer crecer, sin ninguna impregnación anterior con el catalizador metálico, los nanotubos sobre tejidos de fibras de carbono y en concreto sobre las fibras. Este resultado es prometedor en vista de la elaboración de materiales compuestos carbono/carbono cuya interfase en las fibras o en los espacios interfibrilares quedaría reforzada mediante los nanotubos de carbono.

Bibliografía

- 10 [1] C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A Govindaraj, Chem. Comm, 1998.
- [2] B. C. Satishkumar, A Govindaraj, C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. 307, 158-162, 1999.
- [3] S. Huang, L. Dai, A. W. H. Mau, J. Phys. Chem. B, 103, 4222-4227, 1999.
- 15 [4] L. Dai, S. Huang, patente WO0063115.
- [5] N. Grobert y col, Appl. Phys. A, Materials Science and Processing, 2000.
- [6] H. Ago y col, Appl. Phys. Lett., vol 77 N 1, 2000.
- 20 [7] X. Y. Zhang y col, Materials Science and engineering, A 308, 9-12, 2001.
- [8] C. J. Lee y col, Chem. Phys. Lett, 341, 245-249, 2001.
- 25 [9] A. Cao y col, Applied Surface Science, 181, 234-238, 2001.
- [10] B. Q. Wei y col, Carbon, 40,47-51, 2002.
- [11] D. Narducci, L. Toselli, p. Milani, Electrochemical Society Proceedings, volumen 98-23, 1999.
- 30 [12] R. Andrews y col, Chem Phys Lett, 303,467-474, 1999.
- [13] R. Kamalakaran y col, Appl. Phys. Lett., vol 77 n 21, 2000.
- 35 [14] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Ruhle, H. W. Kroto, D. R. M Walton, "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubos from homogeneously dispersed benzene-based aerosols" Chem. Phys. Lett. 338,101. 2001.
- 40 [15] N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H. Terrones, M. Ruhle, D. R. M. Walton, H. W. Kroto, J. L. Hutchison, Chemical Communications 5, 471, 2001.
- [16] H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida, M. Yumura, J. Phys. Chem. B., vol 105, N 43, 2001

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de nanotubos de carbono o de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, mediante pirólisis en una cámara de reacción de un líquido que contenga al menos un hidrocarburo líquido precursor de carbono o al menos un compuesto líquido precursor de carbono y nitrógeno constituido por átomos de carbono, de nitrógeno y en su caso de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos tales como el oxígeno, y, en su caso, al menos un compuesto metálico precursor de un metal catalizador, en el que dicho líquido presurizado se pone en forma de partículas líquidas finamente divididas, tales como gotículas, mediante un sistema de inyección específico, preferentemente periódico, y las partículas finamente divididas, tales como gotículas, así formadas, se transportan mediante una corriente de gas vector y se introducen en la cámara de reacción, donde se realizan el depósito y el crecimiento de los nanotubos de carbono o de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sistema de inyección específico es del tipo inyector de motor térmico para automóviles, continuo o periódico.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el sistema de inyección está provisto de una válvula del tipo válvula de aguja.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los nanotubos están regularmente dispuestos y ordenados en el espacio y por lo general están alineados entre sí y se encuentran sensiblemente perpendiculares a la pared de la cámara de reacción.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los nanotubos tienen una longitud de varios micrómetros, por ejemplo de 1 a 10 μm hasta varios milímetros por ejemplo, de 1 a 10 mm.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho hidrocarburo líquido se escoge entre los hidrocarburos líquidos no aromáticos.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho hidrocarburo líquido se escoge entre los alcanos de 5 a 20C, tales como n-pentano, isopentano, hexano, heptano y octano; los alquenos líquidos de 5 a 20C; los alquinos líquidos de 4 a 20C; y los cicloalcanos de 5 a 15C, tales como ciclohexano.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho hidrocarburo líquido se escoge entre los hidrocarburos aromáticos de 6 a 12 C, en su caso sustituidos, tales como benceno, tolueno y xileno.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho compuesto líquido constituido por átomos de carbono, de nitrógeno y en su caso de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos tales como el oxígeno, se escoge entre las aminas líquidas por ejemplo bencilamina, o los nitrilos tales como acetonitrilo.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho líquido se encuentra en la forma de una disolución del (de los) compuesto(s) de metal precursor de un metal catalizador, en el que el o los hidrocarburo(s) líquido(s) o en el o en los compuesto(s) líquido(s) están constituido(s) por átomos de carbono, de nitrógeno y en su caso de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos tales como el oxígeno.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho compuesto metálico precursor de un metal catalizador se escoge entre los compuestos constituidos por carbono, hidrógeno, en su caso nitrógeno, y/u oxígeno y por al menos un metal.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho compuesto metálico precursor de un metal catalizador se escoge entre las sales de metales y los compuestos organometálicos tales como los metalocenos.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dichas sales de metales se escogen entre las sales de metales cuyo contraión del metal está constituido por un heteroátomo tal como un halogenuro.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dichas sales de metales se escogen entre nitratos, acetatos, acetilacetatos y ftalcianinas de metales tales como la ftalcianina de hierro y la ftalcianina de níquel.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que dicho metal se escoge entre hierro, cobalto, níquel, rutenio, paladio y platino.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 y 15, en el que el denominado compuesto organometálico se escoge entre ferroceno, niqueloceno, cobaltoceno y rutenoceno.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en el que la disolución contiene, además, uno o varios compuesto(s) que favorecen el crecimiento de los nanotubos de carbono o de los nanotubos de

carbono dopados con nitrógeno, tales como el tiofeno o bien precursores, por ejemplo nitratos o alcóxidos, tierras raras, tales como ytrio, lantano y cerio.

- 5 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en el que la concentración del compuesto metálico precursor de un metal catalizador en la disolución es por lo general de 0,2 a 15 % en masa.
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, en el que la disolución es una disolución al 2,5 % en masa de ferroceno, preferentemente en tolueno y/o ciclohexano.
- 10 20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho líquido se presenta en forma de una suspensión coloidal de nanopartículas metálicas en dicho al menos un hidrocarburo líquido o en dicho al menos un compuesto líquido constituido por átomos de carbono, de nitrógeno y en su caso de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos, tales como el oxígeno.
- 15 21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que dichas nanopartículas metálicas se escogen entre nanopartículas de hierro, níquel, cobalto, rutenio, paladio, platino y sus mezclas o sus aleaciones.
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 y 21, en el que uno o varios compuesto(s) de metal precursor de un metal catalizador, tales como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16 además, se disuelve(n) en dicha suspensión coloidal.
- 20 23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que dichas partículas líquidas finamente divididas, tales como gotículas, tienen una dimensión, por ejemplo un diámetro, de varias décimas de micrómetros a varias decenas de micrómetros, preferentemente de 0,1 a 20 micrómetros.
- 25 24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en el que dicho sistema de inyección específico es periódico y funciona por impulsos.
- 30 25. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el número de impulsos es de 0,96 a 1200 por minuto.
26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 24 y 25, en el que el volumen de líquido inyectado en cada impulso es de 2 a 100 microlitros.
- 35 27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, en el que las partículas líquidas finamente divididas, tales como gotículas, formadas en el sistema de inyección, antes de su introducción en la cámara de reacción, se han evaporado en un dispositivo de evaporación.
- 40 28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, en el que la pirólisis se ha realizado a una temperatura de 600 a 1.100°C, preferentemente de 800 a 1.000°C, aún más preferentemente de 800 a 900 C.
29. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, en el que la pirólisis se ha realizado durante una duración de 5 a 60 min, preferentemente de 15 a 30 minutos.
- 45 30. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, en el que la presión en la cámara de reacción es una presión controlada, por ejemplo inferior a la presión atmosférica.
- 50 31. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, en el que el líquido contiene un compuesto metálico precursor de un metal catalizador y el depósito y el crecimiento de los nanotubos se llevan a cabo directamente sobre las paredes de la cámara de reacción.
32. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, en el que el depósito y el crecimiento de los nanotubos se llevan a cabo sobre el sustrato situado en el interior de la cámara de reacción.
- 55 33. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 32, en el que el líquido no contiene el compuesto metálico precursor de un metal catalizador y el sustrato está provisto de un depósito de catalizador.
34. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 32, en el que el líquido contiene uno o varios compuesto(s) de metal precursor de un metal catalizador y el sustrato está provisto o no está provisto de un depósito de catalizador.
- 60 35. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 32, en el que el sustrato se escoge entre los sustratos de cuarzo, los sustratos de silicio y los sustratos de óxidos metálicos, tales como Al₂O₃, Y₂O₃, MgO y ZrO₂.
- 65 36. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 32, en el que el sustrato es un tejido de fibras de carbono o de fibras de carbono dopadas con nitrógeno.

37. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 33 o 34, en el que el depósito de catalizador comprende uno o varios metales escogidos entre los metales de transición, tales como Fe, Ni, y Co, y otros metales de tales como Pd, Ru y Pt.
- 5 38. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 33, 34 y 37, en el que el depósito de catalizador se presenta en forma de una capa delgada.
39. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 33, 34 y 37, en el que el catalizador se ha depositado de forma discontinua.
- 10 40. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el depósito de catalizador se presenta en forma de un conjunto de entidades discretas, por ejemplo de gotas, motivos, manchas o puntos de catalizador.
- 15 41. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 40, en el que el depósito está ordenado y dichas entidades discretas se han depositado en forma de una red o motivo, por ejemplo una red de líneas o filas conectadas entre sí.
42. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 32, en el que el sustrato está constituido por una capa de nanotubos o varias capas de nanotubos superpuestos.
- 20 43. Dispositivo para llevar a la práctica del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42, que comprende:
- una cámara de reacción en la que se preparan los nanotubos de carbono o los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno mediante pirólisis de un líquido que contenga al menos un hidrocarburo líquido precursor de carbono o al menos un compuesto líquido, precursor de carbono y nitrógeno, constituido por átomos de carbono, de nitrógeno y en su caso de átomos de hidrógeno y/o de otros elementos químicos tales como el oxígeno, y, en su caso, al menos un compuesto metálico precursor de un metal catalizador;
 - 25 - medios para poner dicho líquido bajo presión en forma de partículas líquidas finamente divididas, tales como gotículas, para transportar dichas partículas finamente divididas, tales como gotículas, mediante una corriente de gas vector e introducirlas en la cámara de reacción;
 - 30 - dispositivo en el que dichos medios para poner dicho líquido en la forma de partículas líquidas finamente divididas para transportarlas e introducirlas en la cámara de reacción, que comprende un sistema de inyección periódico, provisto de una cabeza de inyección, y un anillo de conexión, en la que está prevista la llegada de gas vector, conectando el sistema de inyección a la cámara de reacción, en su caso mediante un dispositivo de evaporación.
 - 35
44. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 43, en el que la pared lateral del anillo de conexión contiene al menos un conducto de llegada de gas vector, conducto de llegada de gas vector que desemboca en una garganta anular que rodea la cabeza de inyección del sistema de inyección de partículas líquidas, y está colocado en la parte posterior de la misma, con el fin de rodearla sin perturbar las partículas líquidas finamente divididas.
- 40

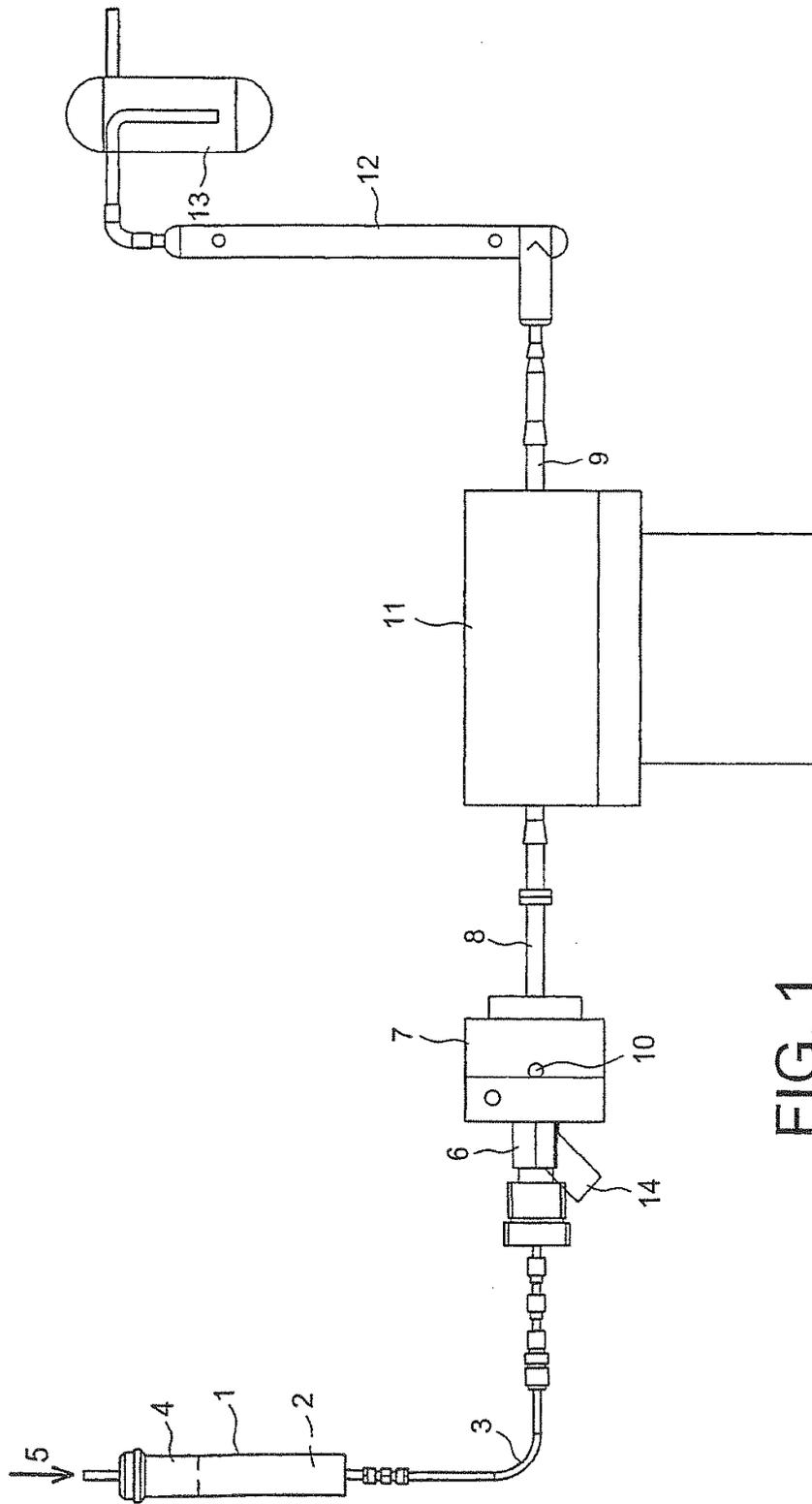


FIG. 1

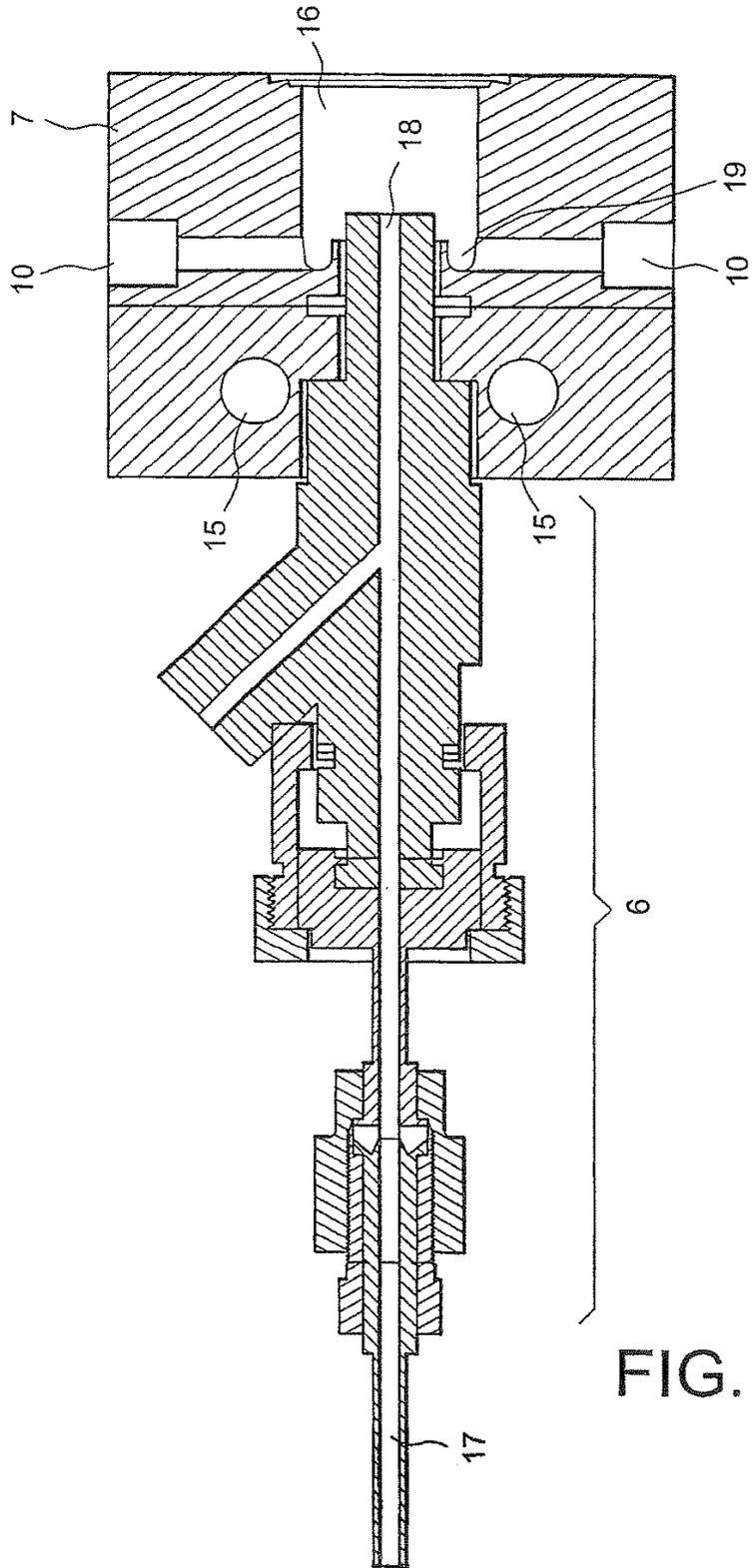


FIG. 3A

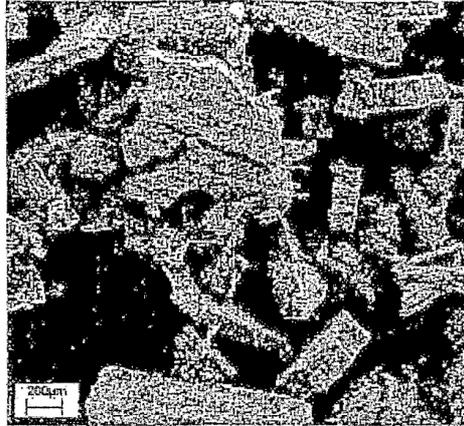


FIG. 3B

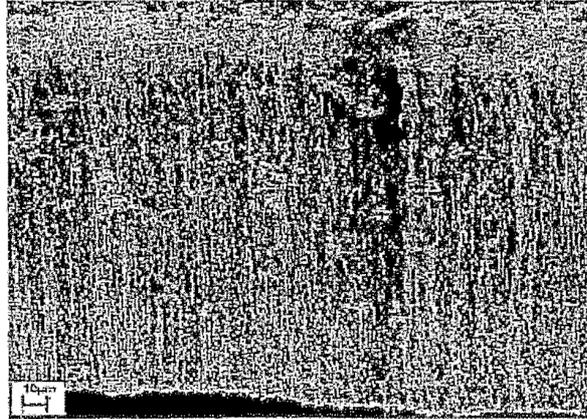


FIG. 4A

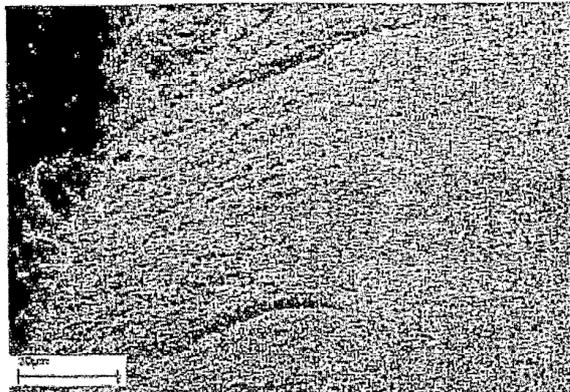


FIG. 4B

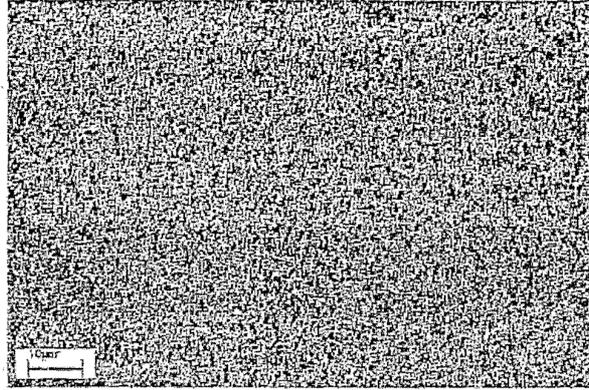


FIG. 4C

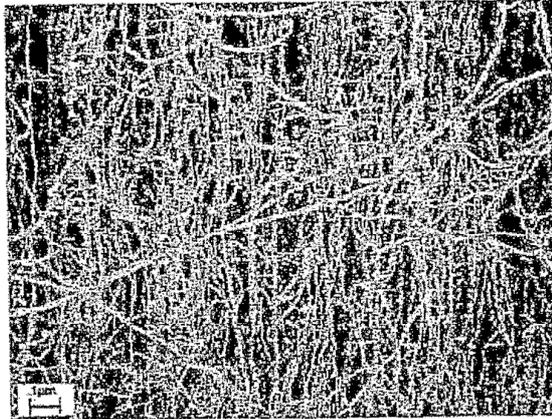


FIG. 4D

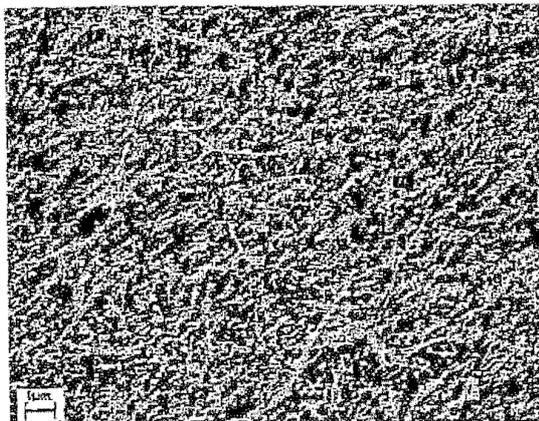


FIG. 6A



FIG. 6B



FIG. 5A

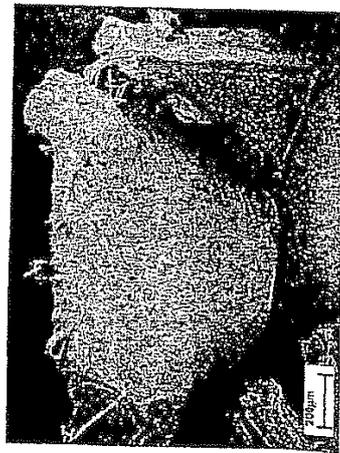


FIG. 5B

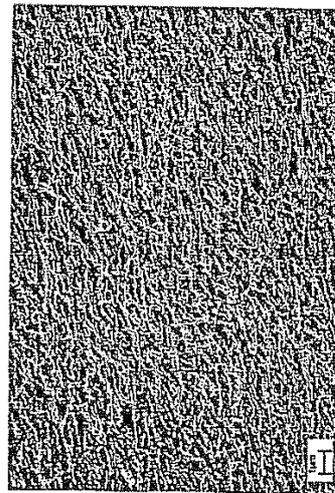


FIG. 7

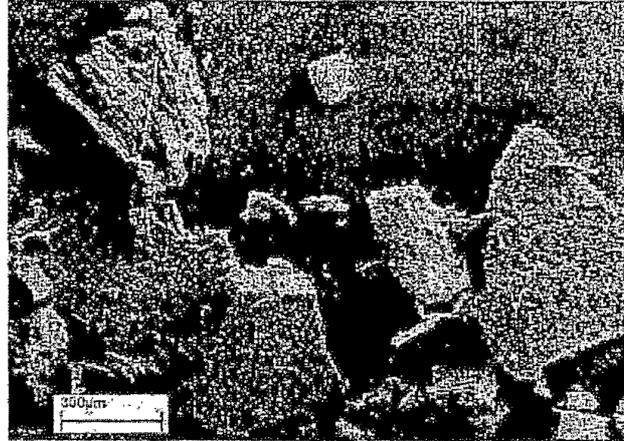


FIG. 8A

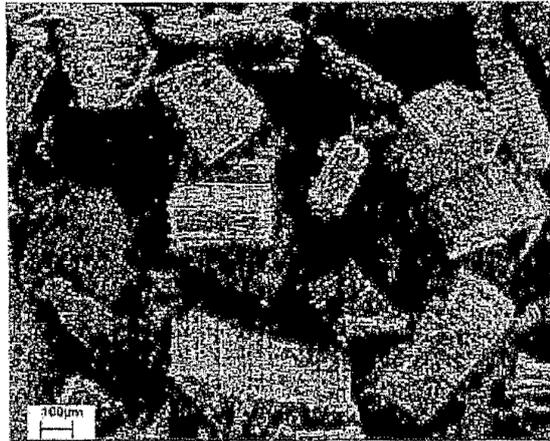


FIG. 8B

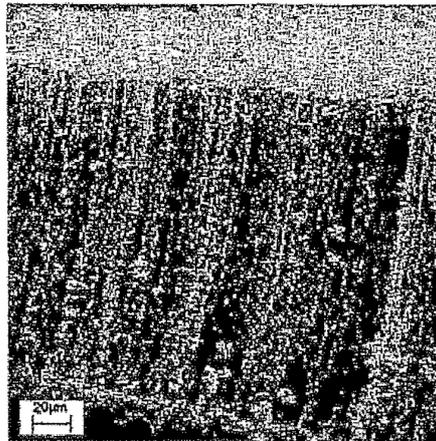


FIG. 9B



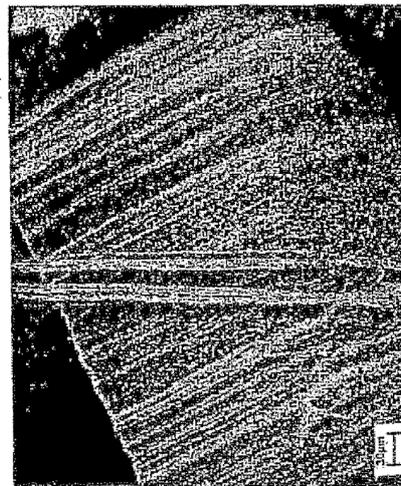
FIG. 9D



FIG. 9A



FIG. 9C



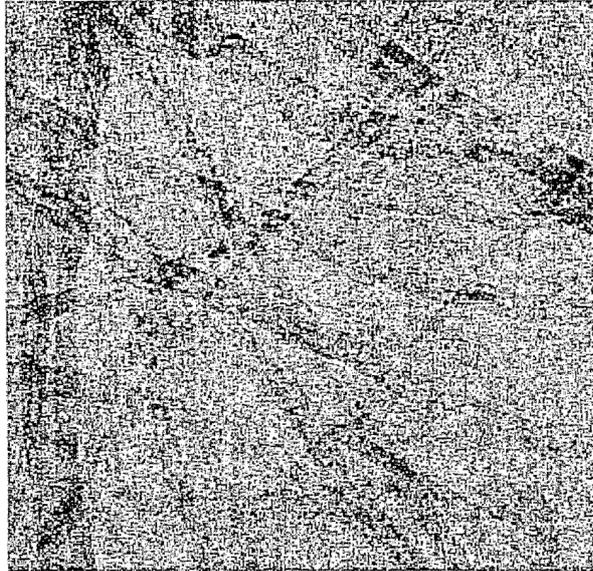


FIG. 9E

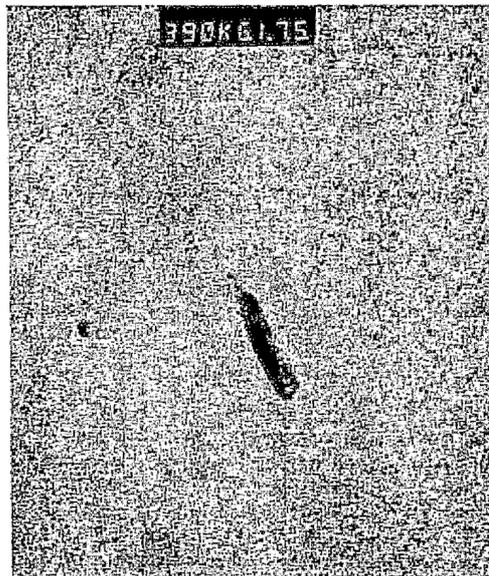


FIG. 9F

FIG. 10

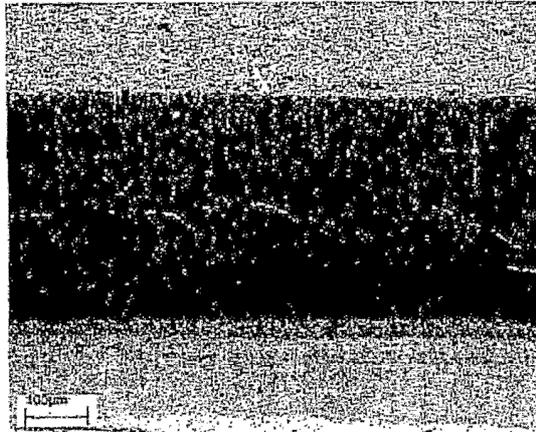


FIG. 11A

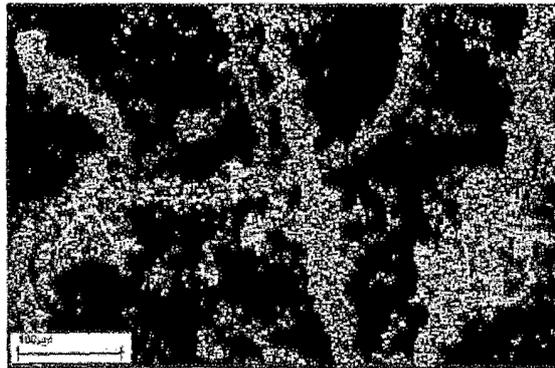


FIG. 11B

