



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 373 841**

②1 Número de solicitud: 201031171

⑤1 Int. Cl.:
H05H 1/32 (2006.01)
B82Y 40/00 (2001.01)

①2

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **28.07.2010**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2012**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
09.02.2012

⑦1 Solicitante/s: **Universitat de Barcelona
Centre de Patents de la UB Baldri Reixac, 4
08028 Barcelona, ES**

⑦2 Inventor/es: **Bertrán Serra, Enric;
Aguiló Aguayo, Noemí y
Inestrosa Izurieta, María José**

⑦4 Agente: **Segura Cámara, Pascual**

⑤4 Título: **Método y reactor para la producción de nanopartículas recubiertas de carbono.**

⑤7 Resumen:

Método y reactor para la producción de nanopartículas recubiertas de carbono.

La presente invención se refiere a un método y un reactor de descarga por arco de plasma para la producción de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de un precursor metálico en condiciones atmosféricas. El método comprende los pasos de suministrar un gas dentro de la cámara de reacción; formar una descarga de arco entre al menos dos electrodos de grafito, un ánodo y un cátodo, situados en la cámara de reacción; ionizar el gas para formar un plasma dentro de una zona de plasma en el interior de la cámara de reacción; e introducir el precursor metálico líquido directamente en el arco de la zona de plasma, por goteo gravitacional y de forma continua.

ES 2 373 841 A1

DESCRIPCIÓN

Método y reactor para la producción de nanopartículas recubiertas de carbono.

5 La presente invención se refiere en general al campo de la producción de nanopartículas recubiertas de carbono. Más concretamente se refiere a nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono, a un reactor y a un método para su producción.

10 **Estado de la técnica**

Las nanopartículas son partículas que tienen al menos una dimensión en un rango inferior a 100 nm. Tienen una alta relación superficie-volumen y por lo tanto, la transferencia de masa y las propiedades de transferencia de calor son más altas que en los materiales en volumen. Teniendo en cuenta la amplia gama de aplicaciones que las nanopartículas encuentran en diversos campos de la ingeniería y la ciencia, las nanopartículas se han convertido en una opción prometedora en comparación con los materiales convencionales utilizados. En particular, el uso de nanopartículas en el campo de la biomedicina se destaca debido a los tamaños micro-nanométricos de sus entidades: las células (10-100 μm), los virus (10-300 nm), las proteínas (5-50 nm) o el ADN (2 nm de longitud y 0.33 nm de amplitud). Las nanopartículas magnéticas basadas en materiales de transición como el Fe, Co o Ni han llamado la atención en este campo por sus propiedades magnéticas (superparamagnetismo), que permiten su uso como agentes de contraste en resonancia magnética (“magnetic resonante Imaging”, MRI), en tratamientos de hipertermia para terapias contra el cáncer, para liberación de genes y fármacos, o como biosensores.

Además de su comportamiento superparamagnético, las nanopartículas deben ser biocompatibles, fácilmente funcionalizables, química y temporalmente estables, monodispersas y no agregadas. Por esta razón, algunos recubrimientos superficiales como la sílice, el carbono o algunos polímeros se utilizan en su síntesis (cf. p. ej. K.Y. Win *et al.*, “Effects of particle size and surface coating on cellular uptake of polymeric nanoparticles for oral delivery of cancer drugs”, *Biomaterials* 2005, vol. 26, pp. 2713-22; A.H. Lu *et al.*, “Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application”, *Angew Chem Int Ed* 2007, vol. 46, pp. 1222-44). El recubrimiento de carbono ofrece una gran variedad de propiedades en comparación con los otros recubrimientos mencionados anteriormente, como la protección contra la oxidación, la degradación química, en tratamientos ácidos y térmicos, y en condiciones de alta presión (cf. p. ej. L.Y. Ostrovskaya *et al.*, “Characterization of different carbon nanomaterials promising for biomedical and sensor applications by the wetting method. Powder”, *Metall Met Ceram* 2003, vol. 42, pp. 1-8). Además, el carbono presenta adecuadas propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas, y absorción en el infrarrojo cercano para usos biomédicos.

A pesar de las muchas propiedades ventajosas que presentan las nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono (“carbon-encapsulated magnetic nanoparticles”, CEMNPs), las CEMNPs conseguidas hasta la fecha mediante procedimientos conocidos presentan una alta dispersión de tamaños, impurezas en los núcleos -lo que conlleva respuestas magnéticas inferiores-, y se encuentran en forma de agregados y en pequeñas cantidades.

Para ser utilizadas en aplicaciones biomédicas, las CEMNPs deben mostrar una distribución de tamaños estrecha, porque cuando el diámetro del núcleo magnético de las CEMNPs es inferior a un tamaño crítico, por ejemplo 14 nm para las nanopartículas esféricas de Fe, las CEMNPs pueden mostrar superparamagnetismo. De hecho, el comportamiento superparamagnético es necesario para evitar la agregación de las nanopartículas después de aplicar un campo magnético. De lo contrario, un agregado de nanopartículas podría causar un bloqueo en los vasos sanguíneos o la absorción de las nanopartículas por los macrófagos. J. Borysiuk *et al.* (“Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis”, *Carbon* 2008, vol. 46, pp. 1693-1701) investigaron nanopartículas de Fe recubiertas de carbono (“carbon-coated Fe nanoparticles”, Fe@C) obtenidas por dos métodos de síntesis: plasma de arco y combustión rápida (también llamada detonación). Demostraron que el método de plasma es más eficaz para la conservación o creación de nanopartículas con alto contenido de fases magnéticas. Las Fe@C muestran una excelente capacidad de absorción, las cuales superaban las capacidades de los nanotubos de carbono y del carbón activo (cf. M. Bystrzejewski *et al.*, “Carbon-encapsulated magnetic nanoparticles as separable and mobile sorbents of heavy metal ions from aqueous solutions”, *Carbon* 2009, vol. 47, pp. 1189-1206). Sin embargo, la distribución de tamaños de las nanopartículas mostraban diámetros entre 40 y 90 nm con dispersiones superiores al 50%.

J.B. Park *et al.* (“Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by pulsed laser irradiation of solution”, *Carbon* 2008, vol. 46, pp. 1369-77) produjeron CEMNPs por irradiación de láser pulsado (“pulsed laser irradiation”, PLIS). Se mostró que las CEMNPs obtenidas mediante PLIS presentaban una amplia gama de tamaños, diámetros de unos pocos a varios cientos de nanómetros, debido a la distribución de intensidad del láser en el volumen de reacción. Sin embargo, demostraron que las CEMNPs presentaban una buena estabilidad en soluciones con alta concentración de HCl. T. Enz *et al.* (“Structure and magnetic properties of iron nanoparticles stabilized in carbon”, *J Appl Phys* 2006, vol. 99, pp. 1-7) produjeron partículas de Fe de unos 3 nm envueltas por una corteza de carbono. A pesar de estos buenos resultados en los tamaños alcanzados, sus estudios magnéticos mostraron una temperatura de bloqueo (“blocking temperature”, T_B) de unos 30 K, i.e. el comportamiento superparamagnético no aparece hasta llegar a 30 K, un valor bastante alto teniendo en cuenta el pequeño tamaño de la partícula. Además, los resultados de dispersión de rayos X a bajo ángulo (“small angle X-ray scattering”, SAXS) mostraron la existencia de aglomerados de 8.1 nm.

S. Majetich *et al.* ("Metal, alloy, or metal carbide nanoparticles and a process for forming same", US 5549973, 1996) estudiaron las propiedades magnéticas relacionadas con nanopartículas ferromagnéticas de aleaciones con recubrimiento de carbono. Las nanopartículas se produjeron mediante un método modificado del arco de carbono de Krastchmer-Huffman y los diámetros de las nanopartículas obtenidas estuvieron aproximadamente en el rango de 0.5 y 50 nm, el cual es un rango amplio de tamaños y por lo tanto no se puede asegurar un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.

Por consiguiente, en el estado de la técnica faltan técnicas para obtener nanopartículas superparamagnéticas monodispersas recubiertas de carbono. La amplia gama de aplicaciones de este tipo de nanopartículas, además del campo de la biomedicina, incluye, por ejemplo, la detección de contaminantes orgánicos en alimentos o agua potable, el uso en cabezales de grabación magnética, el uso para aplicaciones de microondas, el uso como catalizadores químicos, el uso en componentes eléctricos (p. ej. transformadores) y el uso en tintas ferrofluídicas. Este hecho sugiere que existe una necesidad de mejorar los métodos para producirlas.

Explicación de la invención

Existe, en consecuencia, una necesidad en la técnica para facilitar y optimizar la producción de nanopartículas superparamagnéticas monodispersas recubiertas de carbono.

La presente invención proporciona un nuevo reactor, concretamente un reactor de descarga por arco de plasma, el cual permite aumentar la producción de nanopartículas superparamagnéticas monodispersas recubiertas de carbono.

El reactor de descarga por arco de plasma consta de: una cámara de reacción, una entrada de gas que proporciona el gas para formar el plasma en la zona de plasma dentro de la cámara de reacción, por lo menos dos electrodos compuestos de grafito, siendo el primer electrodo un cátodo y el segundo un ánodo, y una fuente de alimentación capaz de formar un arco entre los electrodos.

El gas puede ser un gas puro, por ejemplo, helio, nitrógeno, oxígeno, hidrocarburos, hidruros de carbono, hidruros de nitrógeno, vapor de agua, y en general cualquier gas volátil que se craquee a temperaturas altas.

El reactor de descarga por arco de plasma se caracteriza esencialmente, en que además consta de medios para administrar un precursor líquido metálico por goteo gravitacional directamente al arco en la zona del plasma, de manera continua durante la formación de las nanopartículas metálicas superparamagnéticas recubiertas de carbono. El arco en la zona del plasma, donde van directamente las gotas del precursor líquido metálico, debe entenderse como el área luminiscente. El término metálico relacionado con el precursor debe entenderse como un precursor que contiene o está hecho de o se parece a o se caracteriza por un metal y, por consiguiente, las aleaciones también se incluyen en el término metálico.

La presente invención se diferencia del estado de la técnica, ya que el compuesto del precursor se encuentra en fase líquida, mientras que en el estado de la técnica se utilizan mezclas de polvo como precursor, tales como una mezcla de polvos de hierro y grafito, insertada en un agujero perforado en el ánodo. De acuerdo con la presente invención, las gotas del precursor líquido se introducen directamente en la zona del plasma y, de esta forma, se alcanzan la monodispersión y tamaños muy pequeños de las nanopartículas obtenidas, garantizando su comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, adecuado para un amplia gama de aplicaciones.

Según otra característica de la invención, los medios para administrar el precursor líquido comprenden un inyector de precursor provisto de una boquilla y un controlador de velocidad de flujo para controlar la velocidad del flujo y el volumen final del líquido precursor. La boquilla del inyector de precursor es movable con respecto al arco formado, la zona luminiscente, que permite regular la temperatura del precursor. Asimismo, el reactor comprende además el control de la distancia entendida como la distancia entre la boquilla y el núcleo del arco formado. Preferiblemente, el control de la velocidad de flujo del inyector de precursor se realiza mediante una bomba de jeringa. La velocidad del flujo del inyector de precursor puede estar comprendida entre 0.1 ml/min y 5 ml/min, aunque la escalabilidad del reactor de acuerdo con ciertos requisitos de producción conduce a mayores velocidades.

Asimismo, el reactor además comprende medios para controlar la temperatura del líquido precursor, por ejemplo un termopar acoplado a la boquilla provista por el inyector de precursor. Adicionalmente, el reactor comprende además el control de la distancia entendida como la distancia entre la salida del inyector de precursor y el arco formado.

Según otra característica de la invención, cada electrodo se compone esencialmente de una parte recta provista en su extremo distal de una barra de grafito dispuesta esencialmente perpendicular a la parte recta. Las barras de grafito proporcionan el carbono para el recubrimiento de las nanopartículas. Las partes rectas de los electrodos se disponen esencialmente paralelas entre sí y giran alrededor de su respectivo eje axial. Esto permite un movimiento de rotación de los electrodos durante la formación del plasma y el control de la distancia entre ánodo y cátodo, es decir, entre los extremos de las barras de grafito.

ES 2 373 841 A1

De acuerdo con una realización preferida, los electrodos son susceptibles de adoptar una posición operativa en donde, la distancia entre los extremos de las barras de grafito donde se forma el arco está comprendida, preferentemente, entre 0 y 1 cm, y ambas barras forman un ángulo comprendido entre 35° y 55°, preferiblemente 45°. La barra de grafito del ánodo tiene un extremo afilado con un ángulo cónico comprendido entre 33° y 39°, preferiblemente 36°, para una mejor ignición del arco.

Otra característica de la invención se refiere a la cámara de reacción, que comprende esencialmente una cámara esférica provista de una tapa hermética de cierre superior. La cámara esencialmente esférica se sumerge en un baño a temperatura ambiente, por ejemplo, un baño de agua.

De acuerdo con otra característica de la invención, el reactor además comprende medios para mantener la presión en el interior de la cámara de reacción a presión atmosférica durante la formación de las nanopartículas recubiertas de carbono. Por ejemplo, una válvula que une la cámara de reacción hacia el exterior permite mantener la presión atmosférica. Por consiguiente, no son necesarias bombas de alto vacío, ahorrando costes y haciendo que el reactor sea industrialmente útil.

Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método para la producción de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de un precursor metálico mediante la formación de una descarga por arco de plasma dentro de una cámara de reacción. El método comprende las etapas de:

- suministrar un gas en el interior de la cámara de reacción;
- formar una descarga de arco entre al menos dos electros de grafito, un ánodo y un cátodo, situados en la cámara de reacción, y
- ionizar el gas formando un plasma dentro de una zona de plasma en el interior de la cámara de reacción.

El método según la invención se caracteriza esencialmente porque el precursor metálico es un líquido y se introduce directamente en el arco, en la zona de plasma, por goteo gravitacional de forma continua.

Para formar el arco e ionizar el gas, se utiliza preferiblemente helio. La velocidad del flujo de gas está controlada y puede estar comprendida en el rango de 0.1 a 10 l/min, pero este rango puede llegar a valores más altos en función de la escalabilidad del proceso de producción. Sin embargo, como se expuso anteriormente, también se puede utilizar un gas diferente al helio, un gas puro, como por ejemplo, nitrógeno o oxígeno y los correspondientes a la familia del oxígeno, hidrocarburos, hidruros de carbono, hidruros de nitrógeno, vapor de agua y en general, cualquier gas volátil que se craquee térmicamente.

El término metálico relacionado con el precursor debe entenderse también como un precursor que contiene o está hecho de o se parece a o se caracteriza por un metal y, por consiguiente, las aleaciones también se incluyen en el término metálico.

La velocidad del flujo y la temperatura del precursor están controladas. Como se ha dicho anteriormente con respecto al reactor, la velocidad del flujo del precursor puede estar comprendida en el rango de 0.1 ml/min a 5 ml/min pero pueden resultar mayores velocidades de flujo de acuerdo con la escalabilidad del método.

De acuerdo con otra característica, la zona de plasma se mantiene a presión atmosférica.

De acuerdo con otra característica, hay una ausencia de oxígeno en el interior de la cámara de reacción justo antes de la entrada de gas, que se puede causar mediante la obtención de un vacío previo en la cámara de reacción.

Con respecto al precursor líquido utilizado en el método de acuerdo con la invención, el precursor es preferentemente una solución de un compuesto organometálico en un disolvente orgánico. Más preferiblemente, para la producción de nanopartículas superparamagnéticas de hierro recubiertas de carbono, el líquido precursor es una solución de ferroceno en isooctano, por ejemplo, con una concentración del 0.5% en peso.

Durante la formación de las nanopartículas de acuerdo con el método de la invención, la distancia entre los electrodos de grafito es ajustable.

Una vez formadas las nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono producidas, se depositan en la cámara de reacción desde donde pueden ser recogidas dispersándolas en un disolvente líquido, como agua, etanol o metanol. Este procedimiento proporciona una manipulación limpia y segura de las nanopartículas por parte del usuario.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un conjunto de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono obtenibles mediante el método antes descrito.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un uso de las nanopartículas obtenibles por el método antes descrito para aplicaciones biomédicas.

De acuerdo con un quinto aspecto de la invención, se proporciona un lote de una pluralidad de nanopartículas caracterizado porque el lote en su origen comprende nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono cuyos núcleos constan de un compuesto metálico o una aleación y tienen un tamaño menor o igual a 30 nm con una dispersión inferior al 45%. El lote original de nanopartículas son las recubiertas de carbono pero además de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono, pueden haber otras nanopartículas que carecen de núcleo metálico o algunos otros con un núcleo metálico pero sin comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Sin embargo, las nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono de dichos lotes muestran tener núcleos metálicos con diámetros pequeños y bajas dispersiones. El término “en su origen” significa que las nanopartículas que forman parte del lote no se han seleccionado de otro lote de nanopartículas superparamagnéticas con un mayor número de nanopartículas ni de diferentes lotes para seleccionar las nanopartículas superparamagnéticas que alcanzan las dimensiones y dispersiones anteriormente mencionadas. El lote es el resultado de un proceso continuo de producción único y desde el instante en que las nanopartículas se obtienen, las nanopartículas superparamagnéticas cumplen como una pluralidad con los tamaños de núcleo y las bajas dispersiones mencionados. En particular, los núcleos de las nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono tienen un tamaño menor o igual a 15 nm con una dispersión inferior al 25%.

Por consiguiente, se proporciona un grupo de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono aisladas del único lote de nanopartículas definido anteriormente. Preferentemente, las nanopartículas superparamagnéticas del grupo son esféricas con diámetros comprendidos entre 10 y 40 nm, y más preferiblemente, inferiores a 20 nm. Las nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono pueden tener otras formas distintas a la esférica, por ejemplo, las nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono pueden ser ovaladas o procedentes del despiece en trozos de nanotubos más grandes, cada pieza contenedora de un núcleo metálico. El grupo de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono se encuentra en un estado no agregado.

De acuerdo con un sexto aspecto de la invención, se proporciona un lote de una pluralidad de nanopartículas recubiertas de carbono obtenibles mediante el método antes descrito utilizando una solución de ferroceno disuelto en isooctano como líquido metálico precursor. Este lote se caracteriza esencialmente porque el lote en su origen cuenta con nanopartículas superparamagnéticas de hierro recubiertas de carbono con un tamaño de núcleo puro de ferrita entre 3 y 10 nm, con una dispersión inferior o igual al 25%. Particularmente, el tamaño de núcleo se comprende entre 4 y 8 nm con una dispersión del 23%. El grupo de nanopartículas superparamagnéticas de hierro recubiertas de carbono aisladas de este único lote de nanopartículas son esféricas con diámetros entre 15 y 20 nm, con una temperatura de bloqueo entre 24 y 27 K y se encuentran en un estado no agregado. Sin embargo, las nanopartículas superparamagnéticas de hierro recubiertas de carbono pueden tener formas distintas a la esférica, por ejemplo, las nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono pueden ser ovaladas o procedentes del despiece en trozos de nanotubos más grandes, cada pieza contenedora de un único núcleo puro de ferrita. El grupo de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono se encuentran en un estado no agregado y son adecuadas para aplicaciones biomédicas, entre otras.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

Breve descripción de los dibujos

Para comprender la invención y ver cómo puede llevarse a cabo en la práctica, se describe una realización preferida, a modo de ejemplo no limitativo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

la Fig. 1 es una vista esquemática de un reactor de descarga por arco de plasma según la invención;

la Fig. 2 es una vista en perspectiva del reactor de descarga por arco de plasma de acuerdo con la invención;

la Fig. 3 es una vista en perspectiva de la cámara de reacción del reactor de descarga por arco de plasma de la Fig. 2;

la Fig. 4 ilustra imágenes FE-SEM de nanopartículas de hierro recubiertas de carbono en el rango de entre 15 a 20 nm obtenidas en el reactor de descarga por arco de plasma de la Fig. 2 de acuerdo con el método de invención;

la Fig. 5 ilustra imágenes de TEM y HRTEM (recuadro interior) obtenidas en el reactor de descarga por arco de plasma de la Fig. 2 de acuerdo con el método de la invención;

la Fig. 6 es un gráfico que muestra la dispersión del diámetro del núcleo de las nanopartículas de hierro recubiertas de carbono obtenidas en el reactor de descarga por arco de plasma de la Fig. 2 de acuerdo con el método de la invención;

la Fig. 7 es una imagen de HRTEM que muestra nanopartículas de hierro recubiertas de carbono de un diámetro de 6.3 nm, un grosor de la corteza gráfica de 3 nm y un interespaciado atómico de 0.21 nm, obtenidas en el reactor de descarga por arco de plasma de la Fig. 2, según el método de la invención. El patrón de SAED (recuadro interior) muestra un núcleo de ferrita. El recubrimiento de carbono protege completamente los núcleos de α -Fe;

la Fig. 8 es un gráfico que muestra las curvas ZFC-FC de las nanopartículas de hierro recubiertas de carbono obtenidas por el reactor de descarga por arco de plasma de la Fig. 2 de acuerdo con el método de la invención;

la Fig. 9 es un gráfico que muestra la dependencia de la temperatura en función del campo coercitivo (H_c) que predice una temperatura de bloqueo de 26.6 K y una coercitividad intrínseca de $H_{ci} = 0.054$ T, muy cercana al valor teórico de la anisotropía cristalina del hierro ($H_{ci} = 0.056$ T); y

la Fig. 10 es un gráfico que muestra las curvas de magnetización (M) en función del campo aplicado (H) a diferentes temperaturas, desde 5 hasta 300 K.

Descripción detallada de realizaciones particulares

Las Figs. 1 y 2 muestran un reactor de descarga por arco de plasma 100 adaptado a la producción de nanopartículas monodispersas metálicas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de un precursor líquido de un compuesto organometálico bajo una atmósfera de helio en una descarga por arco de plasma.

El reactor 100 comprende: una cámara de reacción 1 (véase también la Fig. 3), una entrada de gas 2 que proporciona el gas (helio) para formar el plasma en la zona de plasma dentro de la cámara de reacción 1; dos electrodos 3 (un cátodo y un ánodo); una fuente de alimentación 10 para formar un arco entre los electrodos y un inyector de precursor 4.

La Fig. 2 muestra la cámara de reacción 1, que se compone de una cámara esférica de vidrio borosilicato, con una capacidad de 4 L en el presente ejemplo, y una tapa hermética superior de acero inoxidable 13, sumergida en un baño de agua 5 a temperatura ambiente.

Una válvula micrométrica 8 se encuentra a continuación de la entrada de gases desde donde el gas empleado para formar el plasma, helio, entra en la cámara de reacción 1. El helio presenta una baja resistencia eléctrica que estabiliza el plasma, incluso a bajas corrientes continuas (DC) de 5 A, y su naturaleza no activa ayuda a impedir reacciones químicas durante la formación de las nanopartículas. La válvula micrométrica 8 actúa como medio de control para regular la velocidad del flujo de gas.

Los electrodos 3 se componen de una parte recta provista en su extremo distal de una barra de grafito 11 dispuesta perpendicularmente a la parte recta. Por consiguiente, los electrodos 3 de las Figs. 1 y 2 se componen de dos barras verticales de acero inoxidable, i.e., las partes rectas, con un diámetro de 12 mm y una longitud de 400 mm. Cada electrodo 3 tiene adjunto una barra de grafito 11, con una pureza del 99.9%, con un diámetro de 12 mm y una longitud de 50 mm, uno frente al otro formando un ángulo de 45° aproximadamente. Las partes rectas de los electrodos 3 están dispuestas paralelamente entre ellas y pueden girar alrededor de su respectivo eje axial. Esto permite un movimiento de rotación de los electrodos 3 durante la formación del plasma y el control de la distancia entre ánodo y cátodo, de entre 1 y 5 mm, lo que impide un enfriamiento del plasma debido al consumo de las barras de grafito 11, que suministran el recubrimiento de carbono para las nanopartículas. Adicionalmente, el ánodo tiene una punta afilada con un ángulo cónico comprendido entre 33° y 39°, preferiblemente 36° (véase Fig. 3).

Los electrodos 3 están conectados con la fuente de alimentación 10 para formar un arco e ionizar el helio. La fuente de alimentación 10 del reactor 100 puede proporcionar corrientes continuas (DC) desde 5 a 200 A, pero también se pueden utilizar fuentes de alimentación 10 que proporcionen una corriente superior, en función de la escalabilidad del proceso de producción.

El reactor 100 comprende además un indicador de vacío 7, que se utiliza para medir la presión total de la cámara de reacción 1, la cual es cercana a la presión atmosférica. También se proporciona una válvula 9 que une la cámara de reacción 1 al exterior para mantener la presión atmosférica dentro de la cámara de reacción 1.

Adicionalmente, se puede proporcionar una bomba rotatoria 6 para asegurar la ausencia de oxígeno dentro de la cámara de reacción antes de la generación de nanopartículas.

Vale la pena señalar que no se requiere de ningún vacío durante el proceso de producción y, por lo tanto, es posible una producción industrial de las nanopartículas superparamagnéticas de hierro recubiertas de carbono mencionadas anteriormente ya que no se requieren bombas de alto vacío, disminuyendo así el coste de producción del proceso.

El inyector de precursor 4 es un componente del reactor 100 que juega un papel importante porque su configuración permite la introducción directa del líquido precursor en la zona de plasma creada dentro de la cámara de reacción 1 proporcionando la entrada continua de material fuente para la producción de nanopartículas con un mejor control de sus tamaños y buena capacidad para la escalabilidad. Particularmente, el inyector de precursor 4 se adapta para

proporcionar un líquido precursor metálico por goteo gravitacional directamente en la zona de plasma del núcleo del arco de una forma continua durante la formación de las nanopartículas superparamagnéticas metálicas recubiertas de carbono. El líquido precursor deriva a través o muy cerca del núcleo de la descarga de arco, que se encuentra entre 3000 y 4000 K y, por consiguiente, se garantiza su evaporación y rápida fragmentación. El enfriamiento del vapor metálico en condiciones de supersaturación, debido al fuerte gradiente de temperaturas, causa la formación de nanopartículas metálicas estables dentro de un entorno de vapor de carbono (procedente de las barras de grafito 11). La segregación de fases o la condensación del vapor de carbono desde el vapor sobresaturado produce el depósito de la corteza de carbono de las nanopartículas metálicas.

Se pueden distinguir dos partes del inyector de precursor 4: una bomba de jeringa que controla la velocidad de flujo, hasta centésimas de ml/min, y el volumen final; y una boquilla vertical que permite la liberación de precursor por goteo gravitacional directamente en la zona de plasma. Además, un termopar 12 está unido a la boquilla del precursor y ambos se puede desplazar a diferentes distancias de los electros 3 a fin de controlar la temperatura del precursor. La boquilla vertical se puede desplazar con respecto el arco formado dentro de la cámara de reacción 1, para regular la temperatura del precursor.

El precursor líquido utilizado para obtener nanopartículas superparamagnéticas metálicas recubiertas de carbono puede ser una solución de ferroceno disuelto en isooctano (para obtener nanopartículas de Fe recubiertas de carbono), se pueden utilizar diferentes compuestos organometálicos como el tolueno o el etanol, entre otros. Este hecho permite la síntesis de una amplia gama de nanopartículas, tales como nanopartículas recubiertas de carbono con núcleos de Fe, Co, Ni, FeCo, Fe₂O₃, dependiendo del compuesto del precursor que se utilice. Preferiblemente, la temperatura de evaporación debe estar comprendida entre 80°C y 140°C.

Ejemplo de producción

La siguiente explicación está relacionada con un ejemplo de producción de nanopartículas superparamagnéticas de hierro recubiertas de carbono que se llevó a cabo en un reactor 100 y con los resultados obtenidos en el lote de nanopartículas producidas.

En un primer paso del proceso, se extrajo el oxígeno que podría estar presente dentro de la cámara de reacción 1 mediante un vacío inicial de aproximadamente 0.1 Pa a través de la bomba rotatoria 6.

En un segundo paso, se abrió la entrada de gases 2 y se introdujo el helio dentro de la cámara de reacción 1 a una velocidad de flujo de 7 l/min, controlada por la válvula micrométrica 8. Después, se encendió la fuente de alimentación 10 proporcionando una corriente DC de 25 A, y habiendo dispuesto los electrodos 3 uno frente al otro en un ángulo de 45°, con una distancia entre ánodo y cátodo alrededor de 1 a 5 mm, se formó el arco dentro de la cámara de reacción 1 y se ionizó el helio.

Luego, se utilizó el líquido precursor, mediante el inyector de precursor 4 se introdujo una solución de ferroceno disuelto en isooctano a una concentración de 0.5% en peso, a una velocidad de flujo de 1.00 ml/min durante 5 min. Previamente, se había dispuesto la boquilla vertical del inyector de precursor 4 de tal manera que las gotas de precursor cayeran directamente en la zona de plasma del arco, i.e. la zona luminiscente.

Con el plasma y el líquido precursor cayendo continuamente por goteo gravitacional, las fuerzas termofóreticas actuaban sobre las nanopartículas depositándolas en la cámara esférica de vidrio borosilicato 1.

Posteriormente, las nanopartículas de hierro recubiertas de carbono se recolectaron y dispersaron en un disolvente líquido, concretamente etanol, pero se pueden utilizar otros disolventes líquidos como el agua, acetona o metanol, dependiendo de la aplicación deseada. Esta manera fácil de obtener las nanopartículas producidas proporciona una manipulación limpia y segura de ellas por parte del usuario. En un paso posterior, las nanopartículas producidas se dispersan en un disolvente líquido y se someten a la acción de algunos imanes para separar las nanopartículas compuestas por un núcleo metálico o una aleación de las que sólo contienen carbono.

Las nanopartículas atraídas por los imanes, son por consiguiente, las nanopartículas superparamagnéticas que se demuestran a continuación.

Se obtuvo un lote de aproximadamente 0.15 mg de nanopartículas de hierro recubiertas de carbono por cada 1 ml de etanol utilizado durante la recogida de nanopartículas de la cámara de reacción 1 y durante un procedimiento de síntesis de 5 min, pero el rendimiento puede ser más alto si el procedimiento se somete a escalado. La cantidad de nanopartículas obtenidas es una indicación de la alta productividad alcanzada por el procedimiento antes descrito, llevado a cabo en el reactor 100. A continuación, se estudia un lote que contiene 654 nanopartículas de hierro recubiertas de carbono, en la muestra observada por TEM. La calidad y las propiedades de las nanopartículas obtenidas se explican después.

Caracterización de las nanopartículas

La caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas recubiertas de carbono producidas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión (“field emission scanning electron microscopy”, FE-SEM), microscopía electrónica de transmisión y alta resolución (“high-resolution and transmission electron microscopy”, HRTEM, TEM) y difracción electrónica de selección de área (“selected area electron diffraction”, SAED). Se utilizó un equipo Philips CM30 operando a 300 eV para la caracterización de TEM y SAED, un JEM Jeol 2100 para las imágenes de HR-TEM y un Hitachi S-4100 para las observaciones FE-SEM.

Se investigaron las propiedades magnéticas mediante un dispositivo magnetómetro superconductor de interferencia cuántica (“superconducting quantum interference device”, SQUID) a temperaturas desde 5 hasta 300 K y a campos magnéticos de hasta 1 T.

Las imágenes FE-SEM de la Fig. 4 mostraron nanopartículas esféricas de tamaños de entre 15-20 nm. No se observaron evidencias de nanotubos de carbono (“carbon nanotubes”, CNTs). Una vez las nanopartículas obtenidas se recogieron del vidrio esférico de borosilicato de la cámara de reacción 1, se separaron magnéticamente de otras posibles especies de carbono.

Por lo general, los nanotubos de carbono son muy difíciles de separar y en la mayoría de casos, el producto contiene ambas nanoestructuras. A diferencia de otros reactores, el reactor 100 sólo produce nanopartículas de hierro recubiertas de carbono, como se muestra en las imágenes de FE-SEM. Esto demuestra que no son necesarias corrientes DC elevadas para producir nanopartículas de hierro recubiertas de carbono.

Las imágenes de TEM (Fig. 5) y HRTEM (Fig. 7) confirmaron la presencia de nanopartículas de hierro recubiertas de carbono. Para determinar el diámetro del núcleo, se hizo un recuento total de 654 nanopartículas de diferentes zonas de una rejilla de TEM de cobre con una película de carbono amorfo agujereada. Se ajustó a los resultados una función lognormal y se encontró una diámetro de núcleo promedio de 6.6 nm con una dispersión del 23%, como se muestra en la Fig. 6, que confirma la monodispersión de las partículas obtenidas.

De la Fig. 7, se pudo estimar la distancia interplanar del material del núcleo que corresponde a 0.21 nm, en concordancia con la distancia de los planos de red cristalinos (110) de la ferrita (α -Fe). Las nanopartículas de hierro están recubiertas por decenas de capas gráficas con un espesor total promedio de 3-4 nm (un tamaño total de nanopartícula de 12-15 nm), en concordancia con el tamaño total observado en las imágenes de FE-SEM (Fig. 4). También del recuadro interior de la Fig. 6, el patrón SAED se reveló un patrón correspondiente al interespaciado del carbono 0.24 nm grafito (002), y un interespaciado de 0.21 nm, que confirmó la presencia de α -Fe en el núcleo.

Debido al pequeño tamaño del núcleo magnético de las nanopartículas, se pudo aplicar a la muestra la teoría del superparamagnetismo. En las nanopartículas con un único dominio, cada una presenta un momento magnético, μ , y dos energías en competición. Por un lado, se encuentra la energía de anisotropía, $E_a = K_u V \sin^2\phi$, donde K_u es la constante de anisotropía del material, V el volumen de cada partícula y ϕ el ángulo entre la imanación y los ejes de fácil imanación. Por el otro lado, fluctuaciones debido a la energía térmica, $k_B T$, ocurren constantemente y pueden superar las fuerzas de anisotropía y espontáneamente invertir la imanación de la partícula en una dirección de fácil imanación a otra, incluso en ausencia de campo magnético, según E.S. Leite *et al.* (“Mössbauer characterization of surface-coated magnetic nanoparticles for applications in transformers”, *Hyper Inter* 2010, vol. 195, pp. 99-104).

Las medidas del SQUID mostraron el comportamiento de la imanación (M) frente a la temperatura (véase Fig. 8). Como se puede apreciar, las curvas de enfriamiento a campo cero (“zero-field-cooled”, ZFC) muestran un máximo en la temperatura de bloqueo T_B . Por encima de este valor, la M empieza a decrecer ya que algunas nanopartículas invierten inmediatamente su imanación debido a las fluctuaciones térmicas. Por el contrario, por debajo de T_B , la energía de anisotropía supera las fluctuaciones térmicas y algunas partículas empiezan a fijarse en sus ejes de fácil imanación. Si las nanopartículas están distribuidas aleatoriamente, entonces la magnetización tiende a cero. En este momento, si se aplica un campo magnético, se obtienen las curvas de enfriamiento con campo (“field-cooled”, FC). Cada nanopartícula se alinea con el campo magnético aplicado y, si no hay interacción entre ellas, se observa un valor máximo a bajas temperaturas.

Como se observa en la Fig. 8, la curva de ZFC obtenida muestra un pico muy estrecho en la temperatura de bloqueo $T_B \approx 25$ K. Cuanto mayor es el pico, más baja es la dispersión, lo que apoya la monodispersión de la muestra. Las medidas de enfriamiento con campo (FC) a bajas temperaturas (por debajo de T_B) muestran un aumento de la magnetización, señalando que no hubo interacción entre las nanopartículas. El recubrimiento de carbono garantiza la separación entre los núcleos de hierro y, por consiguiente, evita el interacción entre ellos. Este hecho confirmó que las nanopartículas obtenidas se encontraban en un estado no agregado, comportándose cada una como una entidad magnética individual.

La Fig. 9 muestra el campo coercitivo a diferentes temperaturas de las nanopartículas obtenidas. La Fig. 10 muestra la imanación, M , en función del campo magnético, H , a diferentes temperaturas. Para partículas de tamaño constante, Stoner y Wohlfarth predijeron una variación que sigue la ecuación:

ES 2 373 841 A1

$$H_C = H_{ci} [1 - (T/T_B)^{1/2}]$$

El ajuste realizado reportó un valor de campo coercitivo intrínseco, $H_{ci} = 0.054$ T, y una $T_B = 26.6$ K. El valor de H_{ci} está muy cerca del valor teórico de la coercitividad para el hierro debido a la anisotropía cristalina (cf. B.D. Cullity, C.D. Graham, "Introduction to magnetic materials"; 2nd ed; Piscataway NJ: IEEE press. 2009: 383-90.),

$$H_{ci} = 2K/M_S = 2(4.8 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3) / 1714 \text{ emu/cm}^3 = 560 \text{ Oe} = 0.056 \text{ T}$$

lo que significa que no hay contribución de la anisotropía de forma, como se espera de las nanopartículas esféricas. La contribución debida al estrés es despreciable ya que se requieren esfuerzos muy elevados para producir un H_{ci} significativo.

A partir de la T_B se puede calcular el diámetro correspondiente, D_p , a cuando la imanación es estable y se establece el régimen superparamagnético.

$$V_p = 25 k_B T / K$$

Teniendo en cuenta la T_B mencionada anteriormente, $T_B = 26.6$ K, y las nanopartículas esféricas, se puede calcular el diámetro correspondiente, D_p , utilizando la ecuación anterior. El valor de D_p para nanopartículas de hierro ($K = 4.8 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3 = 4.8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$) es $D_p \cong 7$ nm, el cual coincide con el diámetro promedio encontrado en las observaciones de TEM, $\langle D \rangle = 6.6$ nm.

Hasta el momento, existen tres teorías sobre el mecanismo de crecimiento de las nanopartículas magnéticas recubiertas de carbono por descarga de arco. Y. Saito *et al.* ("Nanoparticles and filled nanocapsules", *Carbon* 1995, vol. 33, pp. 979-88) explicaron que existe una correlación entre la presión de vapor del metal y la encapsulación del grafito. Estudiaron una amplia gama de compuestos y encontraron que los elementos volátiles no se encapsulaban. Basándose en estas observaciones, propusieron que las nanopartículas que crecían en el cátodo con un núcleo líquido eran recubiertas por una corteza de grafito, el cual se segregaba y solidificaba. Por ese motivo, los elementos volátiles no se encontraban encapsulados, ya que apenas se condensaban en el cátodo y se difundían lejos de la zona donde el carbono se condensaba.

J.H.J. Scott *et al.* ("Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc", *Phys Rev B* 1995, vol. 52, pp. 564-71) sugirieron que el material magnético y el carbono se atomizaban en el plasma. Los átomos colisionan y nuclean en grupos en el vapor sobresaturado y crecen hasta alcanzar un tamaño característico. Finalmente, las partículas se depositan en la superficie dentro del reactor, y por segregación de fase se forma la capa de carbono en el exterior de las partículas. Además, razonaron que la distribución de tamaños de las muestras depende de la forma de la curva de enfriamiento que las nanopartículas siguen durante su crecimiento. J. Borysiuk *et al.* ("Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis", *Carbon* 2008, vol. 46, pp. 1693-1701) publicaron que era improbable formar α -Fe de la fase vapor bajo la presencia dominante de carbono. Esperaban que las nanopartículas emergieran de gotas líquidas y luego se solidificaran en la zona fría. Finalmente, esas gotas líquidas se recubrían por una capa de carbono grafitico en la fase vapor.

El caso de la presente invención es diferente a lo mencionado anteriormente, ya que el material de origen se encuentra en fase líquida, i.e. ferroceno disuelto en isooctano. En los casos previos se utilizaron mezclas en polvo, como una mezcla de polvo de hierro y grafito, insertados en un orificio perforado en el ánodo. Sin embargo, según la presente invención, las gotas líquidas se introducen directamente en la zona de plasma a una temperatura y presión controladas. Además, las muestras se depositan mayoritariamente en las paredes de la cámara de reactor, ya que las nanopartículas difunden hacia las regiones más frías. La simetría esférica del reactor y la temperatura controlada de la cámara de reacción, debido al baño de agua, causan uniformidad en las características del entorno en que las muestras se recogieron. Parece que estas características promueven la monodispersión de las nanopartículas obtenidas.

La técnica modificada de descarga de arco desarrollada de acuerdo con la invención permite la producción, por primera vez, de nanopartículas superparamagnéticas de hierro con distribuciones de tamaño muy estrechas, y tamaños muy pequeños (inferiores a 10 nm), con tamaños de núcleos de hierro alrededor de $6.6 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$ y una $T_B = 26.6$ K correspondiente, superando las desventajas que este tipo de nanopartículas presentan para aplicaciones biomédicas. Núcleos de hierro de 5.4 nm también se han producido de acuerdo con la invención con una dispersión del 15%.

A parte del grupo de nanopartículas superparamagnéticas de hierro recubiertas de carbono que se han descrito anteriormente comprendidas en el lote producido según el método de la invención, el método y el reactor se aplican a la producción de nanopartículas con otras formas distintas a la esférica, por ejemplo, nanopartículas superparamagnéticas ovaladas recubiertas de carbono o nanotubos que posteriormente se pueden fragmentar en pequeños trozos, cada pieza contenedora de un núcleo puro de ferrita.

ES 2 373 841 A1

A pesar que las nanopartículas superparamagnéticas obtenidas por los métodos del estado de la técnica tenían muchas propiedades ventajosas, sus tamaños dispersos y los grupos agregados hacían muy difícil una correcta caracterización magnética, y por consiguiente, su uso para fines biomédicos. Sin embargo, los conjuntos o lotes de nanopartículas metálicas recubiertas de carbono obtenibles del presente método descrito, llevados a cabo por ejemplo en el reactor descrito, amplían el rango de sus aplicaciones, así como la posibilidad de una mejor comprensión del mecanismo de formación de las nanoestructuras de carbono.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Reactor de descarga por arco de plasma (100) para la producción de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de un precursor metálico que comprende:

- una cámara de reacción (1);
- una entrada de gas (2) que proporciona el gas para formar el plasma en la zona de plasma dentro de la
10 cámara de reacción;
- al menos dos electrodos (3) que comprenden grafito, siendo el primer electrodo un cátodo y el segundo un ánodo; y
- una fuente de alimentación (10) capaz de formar un arco entre los electrodos;
15

caracterizado porque el reactor de descarga por arco de plasma comprende además medios para proporcionar un precursor líquido metálico por goteo gravitacional directamente en el arco en la zona de plasma de una forma continua durante la formación de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono.
20

2. Reactor (100) según la reivindicación 1, donde los medios para administrar el precursor líquido comprenden un inyector de precursor (4) provisto de una boquilla y medios de control de velocidad de flujo para controlar la velocidad de flujo y el volumen del precursor líquido metálico.

25 3. Reactor (100) según la reivindicación 2, donde la boquilla del inyector de precursor (4) es movable con respecto al arco en la zona de plasma.

4. Reactor (100) según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, que además comprende medios de control de la
30 distancia entre la boquilla del inyector de precursor (4) y el arco en la zona de plasma.

5. Reactor (100) según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, donde los medios de control del flujo del inyector de precursor (4) son una bomba de jeringa.

35 6. Reactor (100) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además medios para el control de la temperatura del precursor líquido metálico.

7. Reactor (100) según la reivindicación 6, donde los medios para el control de la temperatura del precursor líquido son un termopar (12) acoplable a una boquilla provista en el inyector de precursor (4).

40 8. Reactor (100) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde cada electrodo (3) se compone de una parte esencialmente recta provista en sus extremos distales de una barra de grafito (11), y dispuesta esencialmente perpendicular a la parte recta.

45 9. Reactor (100) según la reivindicación 8, donde las partes rectas de los electrodos (3) se disponen esencialmente paralelas entre sí y pueden pivotar alrededor de sus respectivos ejes axiales.

10. Reactor (100) según la reivindicación 9, que además comprende medios de control de la distancia para controlar el movimiento giratorio de los electrodos (3) y la distancia entre las barras de grafito (11).

50 11. Reactor (100) según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde los electrodos (3) son susceptibles de adoptar una posición en la que la distancia entre los extremos de la barras de grafito (11) donde se forma el arco está comprendida entre 0 y 1 cm, y ambas barras forman un ángulo comprendido entre 35° y 55°.

55 12. Reactor (100) según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, donde la barra de grafito (11) del ánodo tiene un extremo libre afilado con un ángulo cónico comprendido entre 33° y 39°.

13. Reactor (100) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la cámara de reacción (1) comprende una cámara esencialmente esférica provista de una tapa superior sellante (13).

60 14. Reactor (100) según la reivindicación 13, que además comprende un baño (5) a temperatura ambiente donde se sumerge la cámara esencialmente semiesférica.

65 15. Reactor (100) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende medios para el mantenimiento de la presión para mantener el interior de la cámara de reacción (1) a presión atmosférica durante la formación de las nanopartículas recubiertas de carbono.

ES 2 373 841 A1

16. Método para producir nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de un precursor metálico formando una descarga por arco de plasma dentro de la cámara de reacción (1) que comprende las etapas de:

- suministrar un gas dentro de la cámara de reacción;
- formar una descarga de arco entre al menos dos electrodos de grafito (3), un ánodo y un cátodo, situados dentro de la cámara de reacción; y
- ionizar el gas formando un plasma dentro de la zona de plasma en el interior de la cámara de reacción;

caracterizado porque el precursor metálico es líquido y se introduce directamente en el arco en la zona de plasma, por goteo gravitacional y de forma continua.

17. Método según la reivindicación 16, donde se controlan la velocidad de flujo y la temperatura del precursor líquido metálico.

18. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 17, donde la zona de plasma se mantiene a presión atmosférica.

19. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, donde hay ausencia de oxígeno dentro de la cámara de reacción (1) antes de la entrada de gas.

20. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, donde el precursor líquido metálico es una solución de un compuesto organometálico en un disolvente orgánico.

21. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, donde el precursor líquido metálico es una solución de ferroceno en isooctano.

22. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 21, donde la distancia entre los dos electrodos de grafito (3) es ajustable durante la formación de las nanopartículas.

23. Método según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 22, donde las nanopartículas recubiertas de carbono producidas se depositan en la cámara de reacción (1) desde donde se pueden recoger dispersándolas en un disolvente líquido.

24. Conjunto de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono obtenible mediante el método definido en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 23.

25. Uso de una nanopartícula superparamagnética recubierta de carbono obtenible mediante el método definido en cualquiera de las reivindicaciones de 16 a 23, para aplicaciones biomédicas.

26. Lote de una pluralidad de nanopartículas **caracterizadas** porque el lote en su origen comprende nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono cuyos núcleos están hechos de compuestos metálicos, o de una aleación, y tienen un tamaño inferior o igual a 30 nm, con una dispersión menor al 45%.

27. Lote según la reivindicación 26, donde los núcleos de las nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono tienen un tamaño inferior o igual al 15 nm, con una dispersión menor al 25%.

28. Grupo de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono aisladas del lote único de nanopartículas definido en las reivindicaciones 26 o 27.

29. Grupo según la reivindicación 28, donde las nanopartículas son esféricas, con diámetros comprendidos entre 10 y 40 nm.

30. Grupo según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 29, donde las nanopartículas están en un estado no agregado.

31. Lote de una pluralidad de nanopartículas obtenibles mediante el método definido en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 23, utilizando una solución de ferroceno con isooctano como precursor líquido, **caracterizado** porque el lote en su origen cuenta con nanopartículas superparamagnéticas de hierro recubiertas de carbono con un núcleo puro de ferrita entre 3 y 10 nm y dispersiones iguales o inferiores al 25%.

32. Grupo de nanopartículas superparamagnéticas de hierro recubiertas de carbono aisladas del lote único de nanopartículas definidas en la reivindicación 31.

33. Grupo según la reivindicación 32, donde las nanopartículas superparamagnéticas son esféricas con diámetros entre 15 y 20 nm.

ES 2 373 841 A1

34. Grupo según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 33, donde las nanopartículas superparamagnéticas tienen una temperatura de bloqueo entre 24 y 27 K.

5 35. Grupo según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34, donde las nanopartículas superparamagnéticas están en un estado no agregado.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

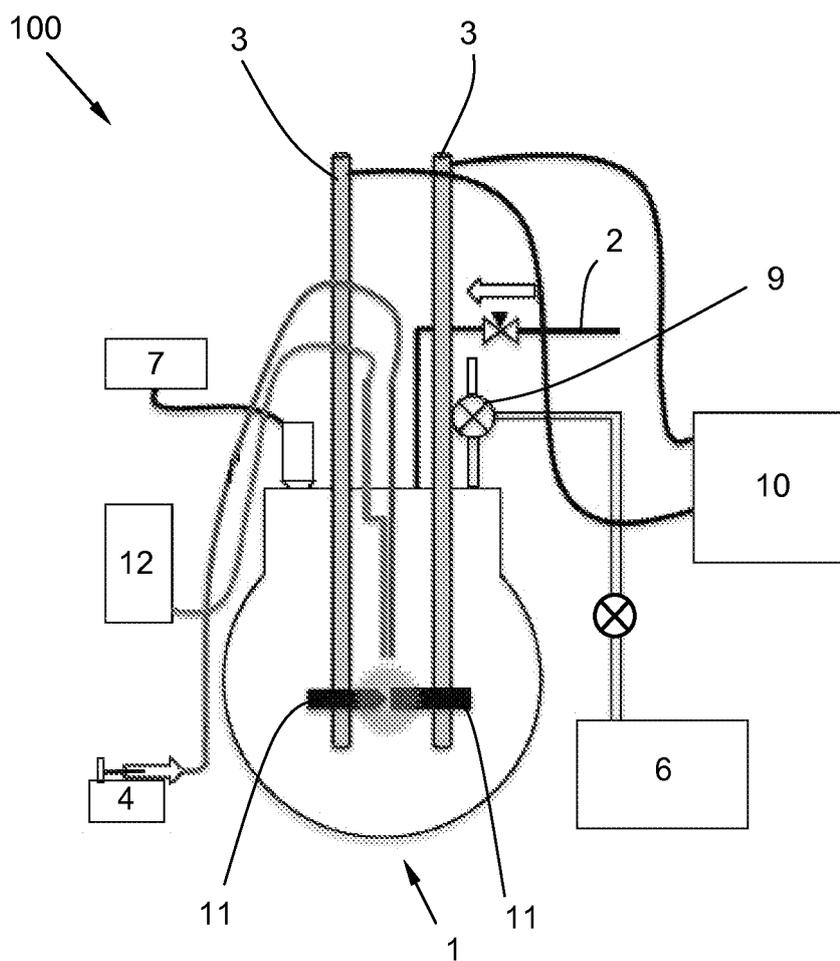


Fig. 1

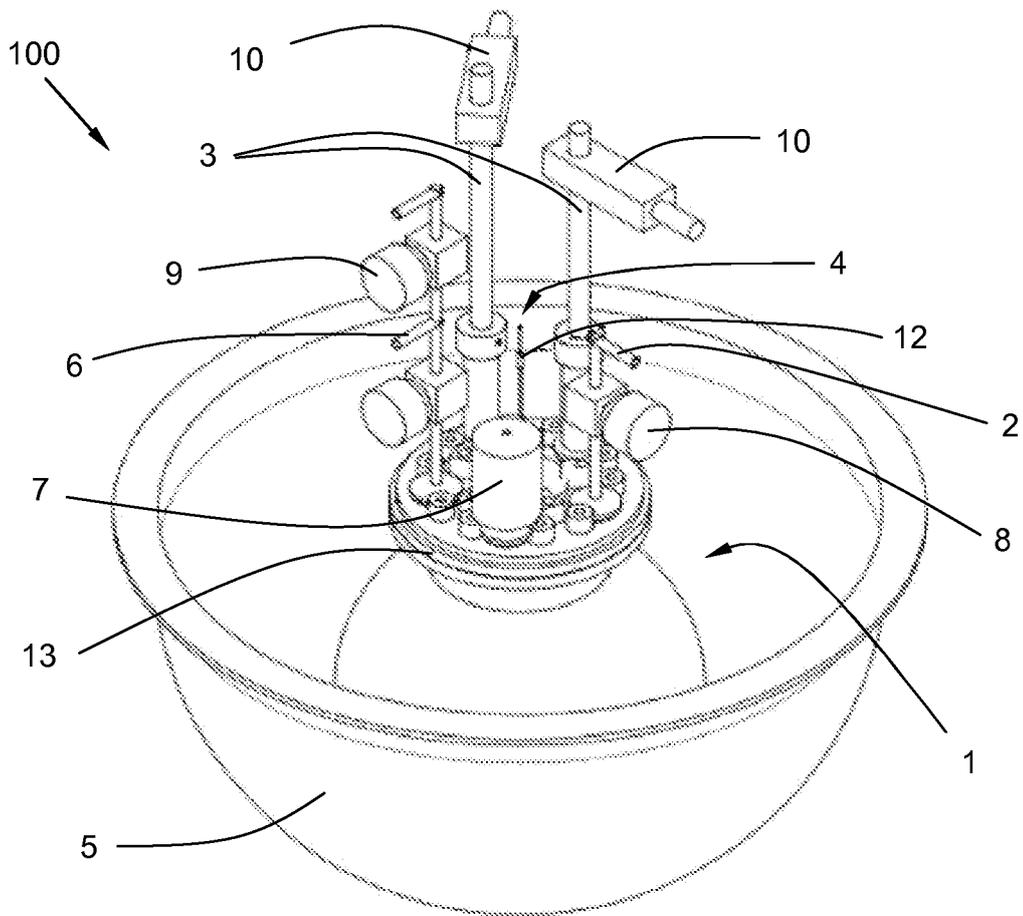


Fig. 2

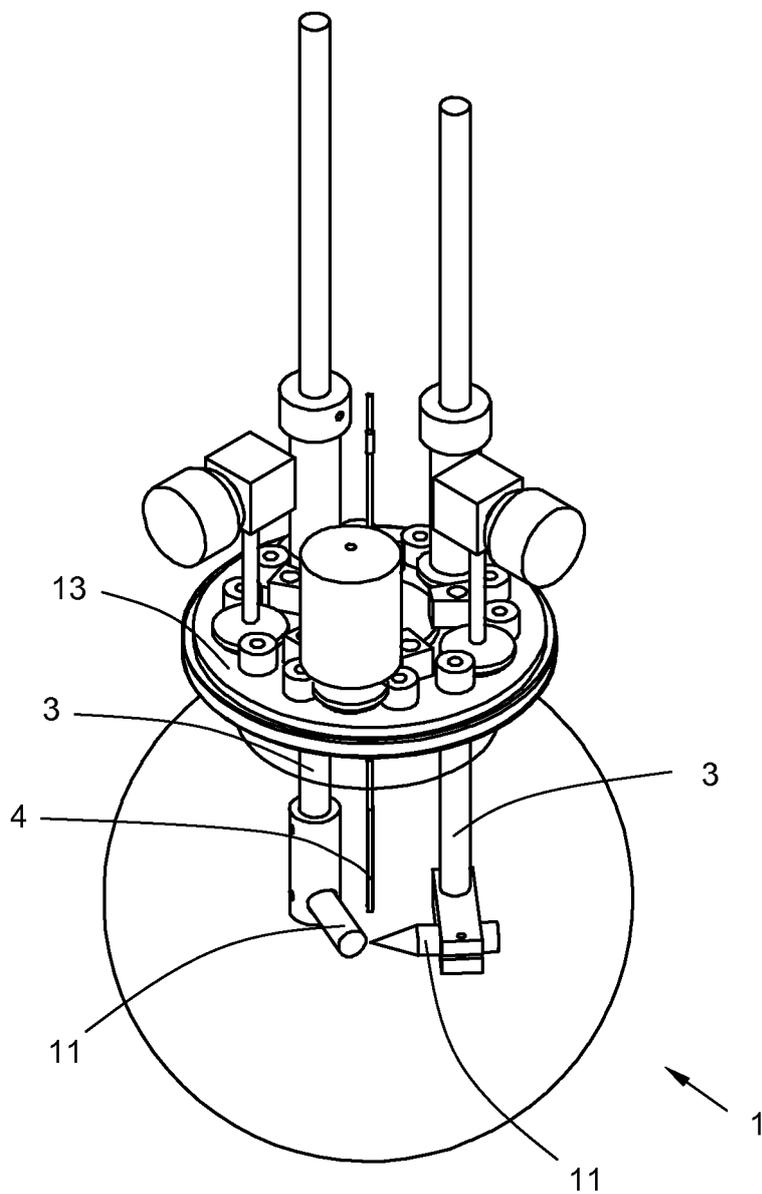


Fig. 3

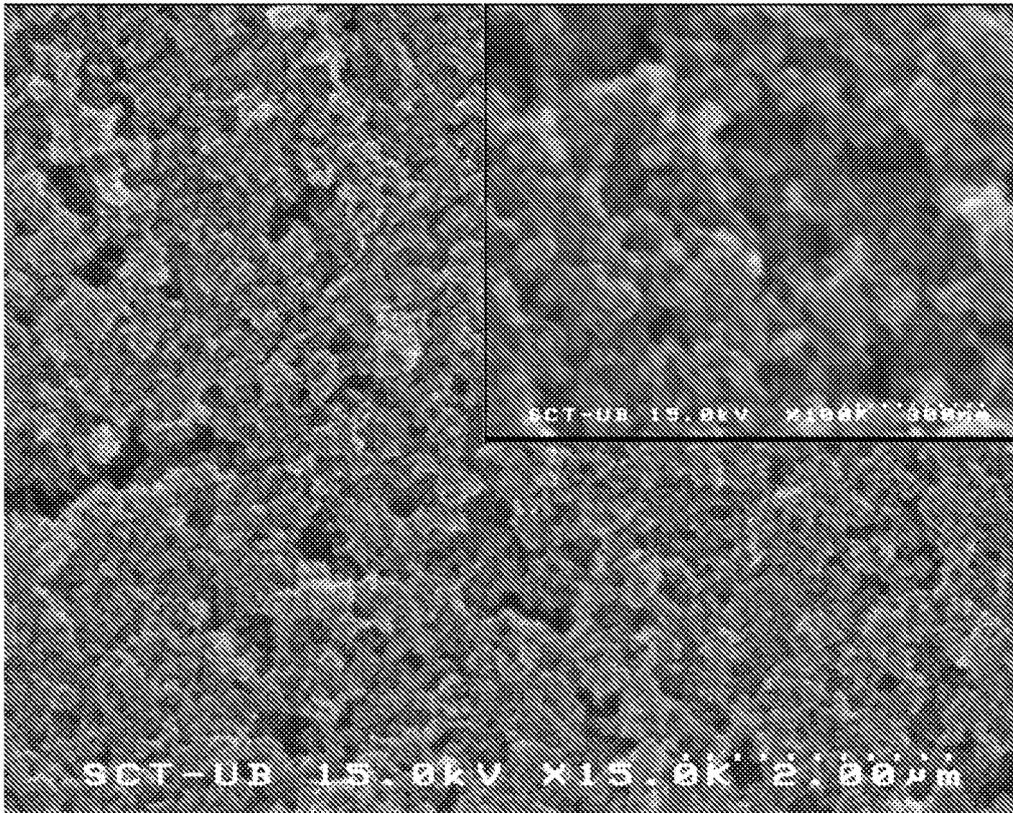


Fig. 4

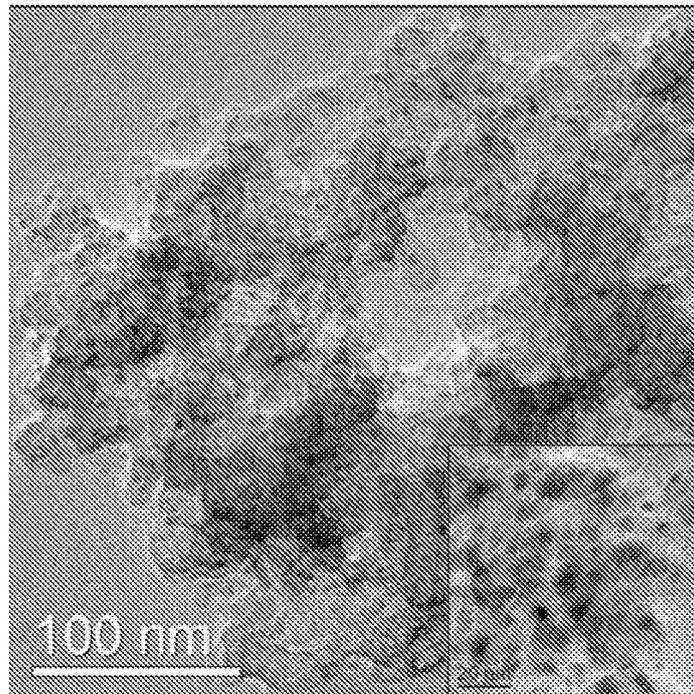


Fig. 5

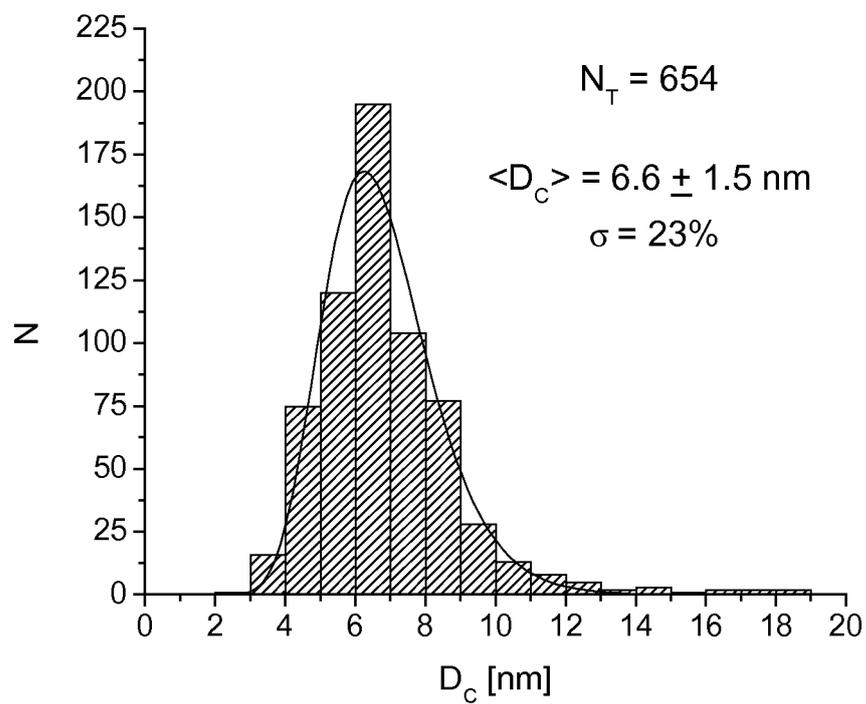


Fig. 6

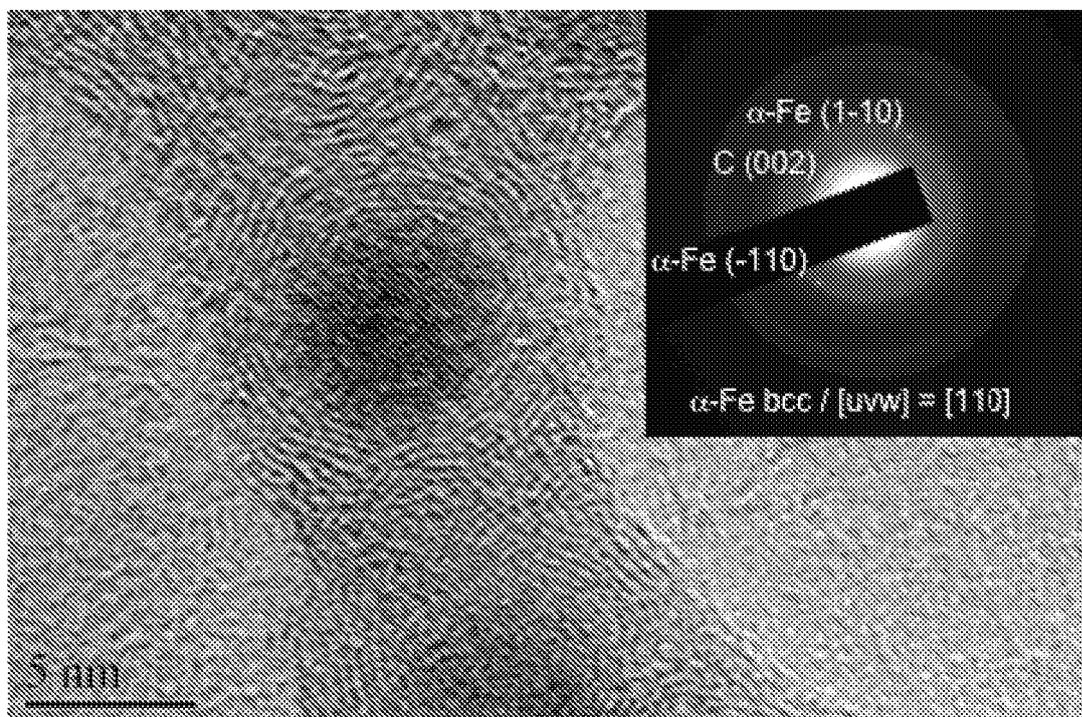


Fig. 7

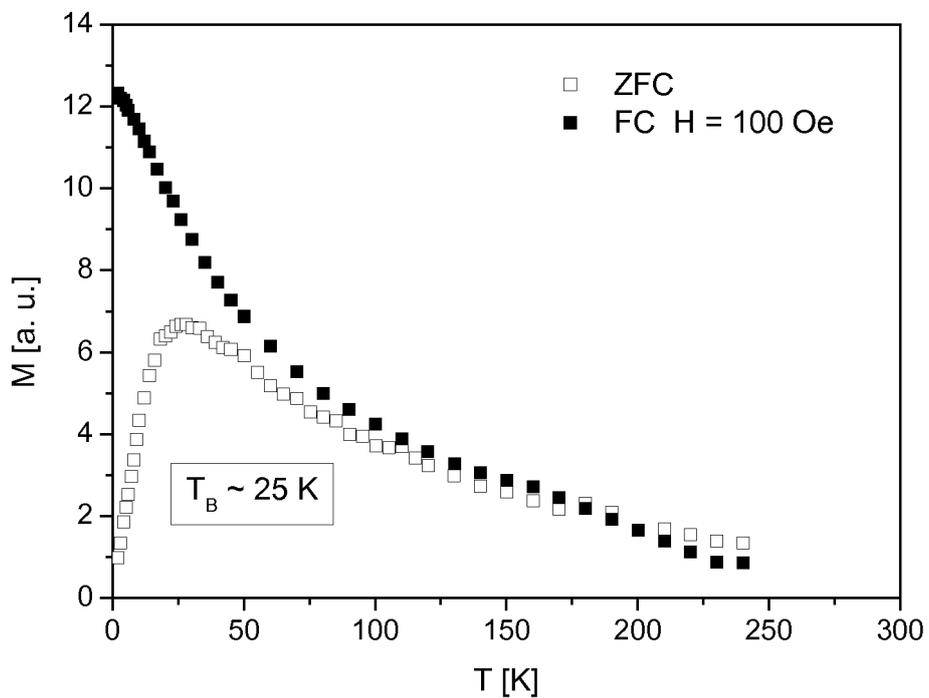


Fig. 8

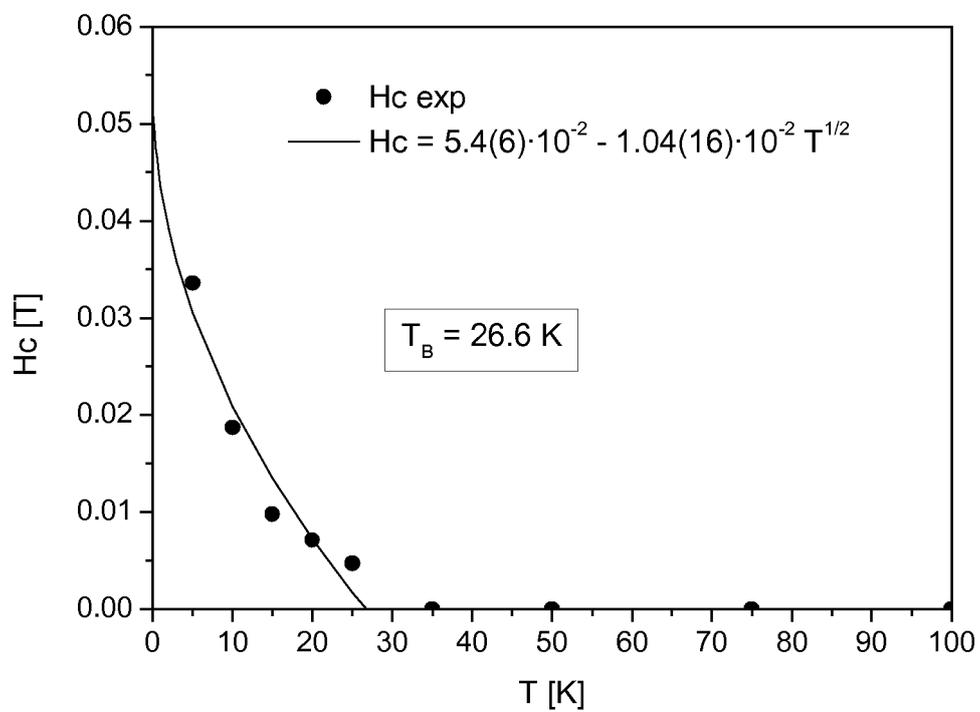


Fig. 9

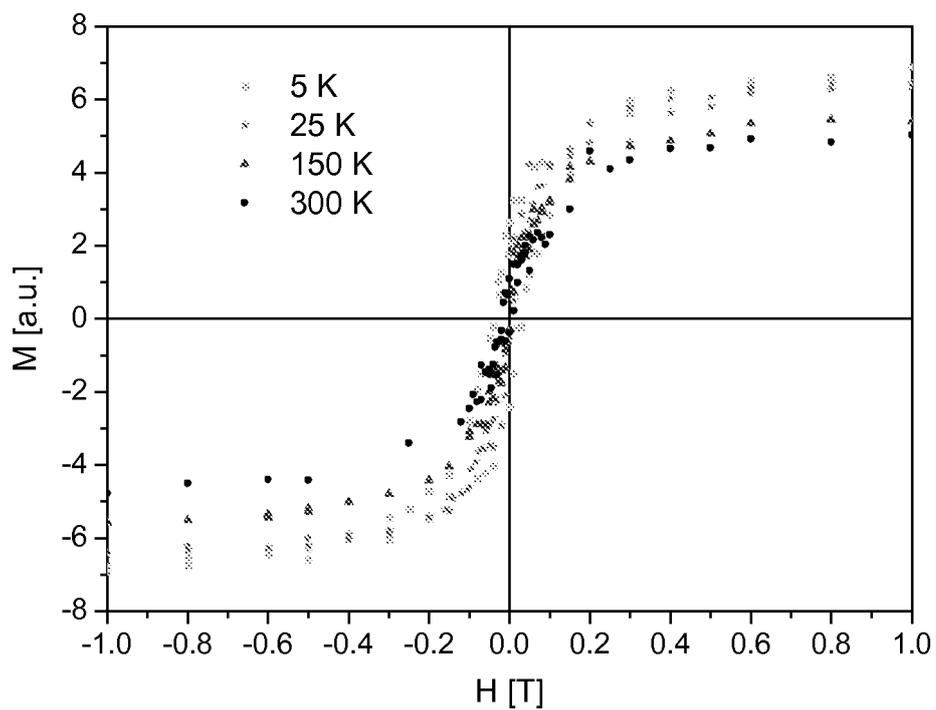


Fig. 10



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②1 N.º solicitud: 201031171

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 28.07.2010

③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: **H05H1/32** (2006.01)
B82Y40/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	AGUILO-AGUAYO, N., et al., Morphological and magnetic properties of superparamagnetic carbon-coated Fe nanoparticles produced by arc discharge, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, Vol. 10, págs. 2646-2649. Apartado "Experimental details".	1-35
A	BORYSIUK, J., et al., Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis, Carbon, 2008, Vol. 46, págs. 1693-1701. Apartado "Experimental: synthesis and measurements".	1-35
A	BYSTRZEJEWSKI, M., et al., Bulk synthesis of carbon nanocapsules and nanotubes containing magnetic nanoparticles via low energy laser pyrolysis of ferrocene, Materials Letters, 2009, Vol. 63, págs. 1767-1770. Apartado "Materials and Methods".	1-35
A	CHEN, MA., et al., Preparation of carbon-encapsulated metal magnetic nanoparticles by an instant pyrolysis method, New Carbon Materials, 2010, Vol. 25, págs. 199-204. Apartado "Preparation of carbon-encapsulated iron magnetic nanoparticles".	1-35
A	COSTA, S., et al., Iron filled carbon nanostructures from different precursors, Energy Conversion and Management, 2008, Vol. 49, págs. 2483-2486. Apartado "Experimental".	1-35

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 12.12.2011	Examinador M. M. García Poza	Página 1/4
---	--	----------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H05H, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.12.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-35	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-35	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	AGUILO-AGUAYO, N., et al., Morphological and magnetic properties of superparamagnetic carbon-coated Fe nanoparticles produced by arc discharge, <i>Journal of Nanoscience and Nanotechnology</i> , 2010, Vol. 10, págs. 2646-2649.	
D02	BORYSIUK, J., et al., Structure and magnetic properties of carbon encapsulated Fe nanoparticles obtained by arc plasma and combustion synthesis, <i>Carbon</i> , 2008, Vol. 46, págs.1693-1701.	
D03	BYSTRZEJEWSKI, M., et al., Bulk synthesis of carbon nanocapsules and nanotubes containing magnetic nanoparticles via low energy laser pyrolysis of ferrocene, <i>Materials Letters</i> , 2009, Vol. 63, págs. 1767-1770.	
D04	CHEN, MA., et al., Preparation of carbon-encapsulated metal magnetic nanoparticles by an instant pyrolysis method, <i>New Carbon Materials</i> , 2010, Vol. 25, págs. 199-204.	
D05	COSTA, S., et al., Iron filled carbon nanostructures from different precursors, <i>Energy Conversion and Management</i> , 2008, Vol. 49, págs. 2483-2486. Apartado "Experimental".	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D01 divulga un reactor de descarga por arco para la producción de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de un precursor metálico y el método de producción de dichas nanopartículas utilizando dicho reactor, donde el precursor metálico es óxido de hierro y está colocado en forma sólida en el ánodo (apartado "Experimental details").

El documento D02 divulga un reactor de descarga por arco para la producción de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de un precursor metálico y el método de producción de dichas nanopartículas utilizando dicho reactor, donde polvo de hierro y carbono se encuentran íntimamente mezclados en el ánodo (apartado "Experimental: synthesis and measurements").

El documento D03 divulga un reactor de pirolisis asistido por láser de baja potencia, para la producción de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de ferroceno y el método de producción de dichas nanopartículas utilizando dicho reactor. El haz del láser se hace impactar sobre un blanco en forma de disco que contiene ferroceno (apartado "Materials and Methods").

El documento D04 divulga un reactor de pirolisis para la producción de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de ferroceno y el método de producción de dichas nanopartículas utilizando dicho reactor. El reactor comprende un horno en el que se encuentra un tubo de cuarzo a través del cual se hace pasar el ferroceno (apartado "Preparation of carbon-encapsulated iron magnetic nanoparticles").

El documento D05 divulga un reactor de deposición química en fase gas para la producción de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de ferroceno y el método de producción de dichas nanopartículas utilizando dicho reactor (apartado "Experimental").

Ninguno de los documentos citado divulga un reactor de descarga por arco de plasma para la producción de nanopartículas superparamagnéticas recubiertas de carbono a partir de un precursor metálico, que comprende medios para proporcionar un precursor líquido metálico por goteo gravitacional directamente en el arco en la zona de plasma, de una forma continua durante la formación de las nanopartículas. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a este reactor a partir de la información divulgada en el estado de la técnica. Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención, recogido en las reivindicaciones 1 a 15, relativas al reactor y las reivindicaciones 16 a 23, relativas al método de producción utilización dicho reactor, son nuevas y presentan actividad inventiva (Arts. 6.1 Y 8.1 LP).

Con respecto a las reivindicaciones 24 a 35, relativas a las nanopartículas obtenidas por el reactor de la invención, también se consideran nuevas y con carácter inventivo, ya que las nanopartículas reivindicadas presentan un tamaño de 30 nm, y una dispersión menor del 45% que no se ha encontrado divulgada en el estado de la técnica (Arts. 6.1 Y 8.1 LP).