

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 882**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01962495 .6**
96 Fecha de presentación: **21.08.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1320512**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2003**

54 Título: **MÉTODO DE PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS CORTOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS.**

30 Prioridad:
06.09.2000 EP 00870191

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
**FACULTÉS UNIVERSITAIRES NOTRE-DAME DE
LA PAIX
RUE DE BRUXELLES, 61
5000 NAMUR, BE**

72 Inventor/es:
**PIERARD, Nathalie;
FONSECA, Antonio;
KONYA, Zoltan;
NAGARAJU, Narasimaiah;
WILLEMS, Isabelle;
TOLLIS, Silvio;
BISTER, Geoffroy;
NAGY, Janos, B. y
POPA, Dorina**

74 Agente: **de Elizaburu Márquez, Alberto**

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).

ES 2 374 882 T3

DESCRIPCIÓN

Método de producción de nanotubos cortos de carbono funcionalizados

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con el campo de nanotubos de carbono. De forma más precisa, la presente invención está relacionada con el material denominado nanotubos cortos de carbono.

Estado de la técnica

10 Los nanotubos de carbono se observaron por primer vez por Iijima en 1991 (S. Iijima, Nature 354, 56-58 (1991)) como un subproducto de la síntesis del fullereno. Típicamente, los nanotubos consisten en multicapas (normalmente de 2 a 50) de tubos concéntricos de carbono que están tapados en ambos extremos. Los tubos están contruidos por láminas de átomos de carbono dispuestos en hexágonos y pentágonos, con los pentágonos concentrados en áreas de baja curvatura de radio tal como los extremos del tubo. Los tubos contienen un núcleo hueco de hasta 50 nm de ancho, típicamente de 100-200 μm de longitud. Por lo tanto, también se han encontrado tubos de pared sencilla.

15 Sus extraordinarias propiedades mecánicas y eléctricas asociadas con su capacidad para producirse a gran escala mediante arco eléctrico, por descomposición catalítica de hidrocarburos, o por ablación por láser por ejemplo, explican porqué los nanotubos de carbono se investigan actualmente de forma extensiva.

Los nanotubos pueden usarse potencialmente en diversos campos de aplicación tales como emisión de campo (Q. H. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 72, 2912-2913 (1998)), conductividad eléctrica y térmica (R. Andrews et al., Appl. Phys. Lett. 75, 1329-1331 (1999)), almacenaje de hidrógeno y cribas moleculares.

20 Para aplicaciones tales como almacenaje de hidrógeno y cribas moleculares, se ha demostrado que se encontraron problemas de limitación de la difusión cuando se usaron los nanotubos (C. Liu et al., Science 286, 1127-1129 (1999); M. S. Dresselhaus et al., MRS Bulletin 24, núm. 11, 45-50 (1999)).

25 Para sobrepasar estos problemas, se ha sugerido el uso de nanotubos cortos, idealmente más cortos de 1 μm , con extremos abiertos. Una solución podría ser producir dichos nanotubos cortos a partir de nanotubos largos de carbono. Sin embargo, la producción de dichos nanotubos cortos representa un gran desafío ya que un reciente debate muestra que los nanotubos son flexibles y resistentes cuando se aplica tensión (H. Dai et al., Nature 384, 147-150 (1996); M. M. J. Treacy et al., Nature 381, 678-680 (1996); S. S. Wong et al., J. Am. Chem. Soc. 120, 8557-8558 (1998); T. Kuzumaki et al., J. Mater. Res. 13, 2445-2449 (1998)).

30 Se han propuesto métodos para cortar nanotubos usando ultrasonidos (K.L. Lu et al., Carbon 34, 814-816 (1996); K.B. Shelimov et al., Chem. Phys. Lett. 282, 429-434 (1998); J. Liu et al., Science 280, 1253-1256 (1998)) o voltaje STM (L.C. Venema et al., Appl. Phys. Lett. 71, 2629-2631 (1999)). Sin embargo, estas técnicas están restringidas a la producción en escala de miligramos. Además, la muestra de nanotubos de carbono obtenida después del tratamiento con ultrasonidos es relativamente no homogénea en longitud y contiene solo unos pocos nanotubos cortos de carbono, mientras que el método de voltaje STM da nanotubos cortos de carbono, pero con extremos cerrados.

35 Además, los métodos para cortar nanotubos de carbono usando la trituración en molino de bolas también se ha propuesto, aunque solo para la producción de nanopartículas (Y.B. Li et al., Carbon 37, 493-497 (1999)), carbono nanoporoso (Y. Chen et al., Appl. Phys. Lett. 74, 2782-2784 (1999)) o nanoestructuras curvas (J.Y. Huang et al., Chem. Phys. Lett. 303, 130-134 (1999)). En particular, el procedimiento de trituración en molino de bolas descrito por Y.B. Li et al., Carbon 37, 493-497 (1999), usa bolas y partículas de hierro de aproximadamente 1 μm de diámetro.

40 Zhijie Lie et al., en el artículo "Production of short multi-walled carbon nanotubes" en CARBON, vol. 37, núm. 6, págs. 903-906, describe un método para triturar nanotubos de carbono en un molino de bolas, para obtener nanotubos cortos de carbono de pared múltiple.

45 Además, para diversas aplicaciones, sería de interés particular tener nanotubos de carbono funcionalizados, y particularmente nanotubos cortos de carbono funcionalizados. Por ejemplo, esta funcionalización permitiría la producción industrial de materiales compuestos mediante la unión de nanotubos de carbono a polímeros específicos. La mejora de las propiedades físicas y mecánicas de los nanotubos de carbono podría alcanzarse además a través de dicha funcionalización. Como un ejemplo, las propiedades de almacenaje de gases de los nanotubos podrían mejorarse limitando la agregación natural de los nanotubos provocada por las interacciones de Van der Waals, de manera que los gases tales como hidrógeno o metano se adsorberían de manera más eficaz no solo en la superficie interior de los nanotubos, sino también en su superficie exterior.

50

Sin embargo, por el momento solo se han descrito algunos pocos ejemplos de métodos de funcionalización química (J. Chen et al., Science 282, 95-98 (1998); Y. Chen et al., J. Mater. Res. 13, 2423-2431 (1998); M.A. Hamon et al., Adv. Mater. 11, 834-840 (1999); A. Hiroki et al., J. Phys. Chem. B 103, 8116-8121 (1999)) y hay aún una necesidad de métodos para la producción a gran escala de nanotubos cortos de carbono funcionalizados.

Objetivos de la invención

La presente invención apunta a proporcionar un método para producir nanotubos cortos de carbono que no presenten los inconvenientes de los métodos del estado de la técnica.

5 De manera más precisa, la presente invención apunta a proporcionar un método para producir nanotubos cortos de carbono con extremos abiertos en escala de gramos o mayor.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir nanotubos cortos de carbono cuya estructura se conserve de forma global en comparación con la estructura de nanotubos largos.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir nanotubos cortos de carbono con extremos abiertos a un rendimiento aumentado en comparación con los rendimientos obtenidos hasta ahora.

10 La presente invención también apunta a proporcionar un método para producir nanotubos cortos de carbono que pueden realizarse fácil y rápidamente.

Resumen de la invención

La presente invención está relacionada con un método para producir nanotubos de carbono funcionalizados, acortados, según las reivindicaciones.

15 Debe entenderse que el término "fuerzas de trituración mecánica" se refiere a todas las fuerzas mecánicas capaces de triturar nanotubos largos de carbono en nanotubos cortos de carbono con al menos un extremo abierto, en oposición al tratamiento químico y al tratamiento eléctrico tal como el voltaje STM. Ejemplos de dichas fuerzas de trituración mecánica son fuerzas de impacto, fuerzas de fricción, fuerzas de cizalladura, fuerzas de presión o fuerzas de corte.

20 Preferiblemente, la presente invención está relacionada con un método para producir nanotubos cortos de carbono funcionalizados con al menos un extremo abierto mediante tratamiento mecánico de nanotubos largos de carbono, caracterizado porque comprende la etapa de someter a dichos nanotubos largos a fuerzas de impacto en presencia de un reactivo, de manera que se obtienen nanotubos cortos de carbono funcionalizados.

El reactivo está en forma gaseosa.

25 Preferiblemente, dicho método comprende las siguientes etapas:

- fabricación de un polvo que contiene nanotubos largos de carbono, cuya pureza varía de 1 a 100%;
- introducción de dicho polvo en un aparato de trituración en molino de bolas que contiene una o varias partículas sólidas mayores que 1 mm de longitud, preferiblemente mayores que 2 cm de longitud;
- eliminación del agua en el aparato de trituración en molino de bolas;
- 30 - trituración de dicho polvo con dicho aparato de trituración en molino de bolas durante un tiempo suficiente para que se obtenga una mezcla que contiene un porcentaje específico de nanotubos cortos con longitud específica, mientras se introduce el reactivo adecuado;
- eliminación del exceso potencial de reactivo.

35 Preferiblemente, el reactivo se selecciona del grupo que consiste en H₂, NH₃, R-NH₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂, S₈, tioles, ésteres, perácidos, peróxidos, CO, COCl₂ y SOCl₂.

El grupo químico o funcional introducido en los nanotubos cortos de carbono producidos, se selecciona del grupo que consiste en SH, NH₂, NHCO, F, Br, Cl, I, R-NH, R-O, R-S, CO, COCl y SOCl.

Preferiblemente, el exceso potencial de gas reactivo se elimina calentando en atmósfera de nitrógeno o exposición al vacío.

40 Preferiblemente, las partículas sólidas contenidas en el aparato de trituración son bolas.

Preferiblemente, la velocidad y la intensidad de vibración vertical de trituración están comprendidas entre 3000-6000 vibraciones/min y 0-3 mm, respectivamente.

Preferiblemente, el tiempo de trituración está comprendido entre 10⁻³ y 10³ h.

El procedimiento de trituración puede ser continuo o discontinuo.

- Preferiblemente, los nanotubos largos de carbono se sintetizan en un soporte que contiene al menos un metal y dichos nanotubos largos de carbono se purifican antes de someterse al molido, mediante disolución de dicho soporte.
- 5 Preferiblemente, dicha disolución consiste en una primera disolución a una temperatura comprendida entre 0-100°C en una disolución ácida concentrada y una segunda disolución a una temperatura comprendida entre 100-250°C en una disolución básica concentrada, preferiblemente una disolución concentrada de NaOH. La primera disolución puede llevarse a cabo o bien antes o después de la segunda disolución.
- Preferiblemente, los nanotubos largos de carbono se someten al menos a un pre-tratamiento con una disolución ácida o una disolución básica y entonces se secan finalmente.
- 10 Preferiblemente, los nanotubos largos de carbono también se someten al menos a un pre-tratamiento de oxidación con un oxidante en disolución, o en fase gaseosa a temperaturas por encima de 100°C.
- Los nanotubos largos de carbono pueden someterse además al menos a un pre-tratamiento de reducción con una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno a temperaturas por encima de 400°C.
- 15 Preferiblemente, el método según la invención comprende además la purificación de los nanotubos cortos de carbono funcionalizados obtenidos finalmente según su longitud mediante métodos de purificación clásica, preferiblemente por cromatografía de exclusión por tamaño.
- El porcentaje de nanotubos cortos funcionalizados contenidos en la mezcla obtenida finalmente según la presente invención está comprendido entre 1 y 100%.
- 20 Además, la longitud de los nanotubos cortos funcionalizados contenidos en la mezcla obtenida finalmente mediante el método según la presente invención es más corta que 50 μm , preferiblemente más corta que 2 μm .
- Preferiblemente, la longitud de nanotubos largos de carbono a tratar mediante el método según la presente invención está comprendida entre 10 μm y 500 μm .
- Los nanotubos largos de carbono pueden ser nanotubos largos de carbono de pared sencilla o nanotubos largos de carbono de pared múltiple o una mezcla de los mismos.
- 25 Además, la presente invención se refiere además a nanotubos cortos de carbono funcionalizados obtenibles mediante un método en que nanotubos largos se someten a fuerzas de trituración mecánica en presencia de un reactivo para así permitir la introducción de al menos un grupo químico específico en los nanotubos cortos de carbono producidos durante la trituración.
- Breve descripción de los dibujos
- 30 Debe notarse que la expresión «extremo abierto» significa que el núcleo hueco del nanotubo está abierto (y es accesible a pequeñas moléculas) en el extremo del nanotubo.
- La palabra «SWNT(s)» es la abreviatura para nanotubo(s) de carbono de pared sencilla, mientras que la palabra «MWNT(s)» es la abreviatura para nanotubo(s) de carbono de pared múltiple.
- SEM y TEM se refiere a Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión, respectivamente.
- 35 La expresión «MWNTs finos» usada en adelante se refiere a MWNTs que tienen un diámetro interno/externo promedio de 4/15 nm.
- La expresión «MWNTs gruesos» usada en adelante se refiere a MWNTs que tienen un diámetro interno/externo promedio de 6/25 nm.
- 40 Debe notarse que, en las figuras y experimentos descritos en adelante, el reactivo usado durante la trituración en molino de bolas, si no se especifica, es H₂O procedente de la humedad del aire y no forma parte de la invención.
- La Figura 1a representa una imagen TEM de bajo aumento de MWNTs finos antes de la trituración en molino de bolas.
- Las Figuras 1b y 1c representan imágenes TEM de bajo aumento de MWNTs finos después de 12 horas de trituración en molino de bolas en presencia de H₂O del aire húmedo.
- 45 La Figura 1d representa una imagen TEM de bajo aumento de MWNTs gruesos antes de la trituración en molino de bolas.
- Las Figuras 1e y 1f representan imágenes TEM de bajo aumento de MWNTs gruesos después de 120 horas de trituración en molino de bolas.

Las Figuras 2a-2f representan la distribución de longitud de MWNTs finos para un tiempo de trituración en molino de bolas de 12, 10, 8, 6, 4 y 2 horas para la figura 2a, figura 2b, figura 2c, figura 2d, figura 2e y figura 2f, respectivamente.

5 Las Figuras 3a-3e representan la distribución de longitud de MWNTs gruesos para un tiempo de trituración en molino de bolas de 120, 36, 16, 4 y 1 hora para la figura 3a, figura 3b, figura 3c, figura 3d y figura 3e, respectivamente.

Las Figuras 4a y 4b representan la evolución en el tiempo de la longitud promedio de nanotubos de carbono para MWNTs finos y MWNTs gruesos, respectivamente.

Las Figuras 5a-5c representan los diseños de difracción por rayos X de diferentes tipos de nanotubos de carbono antes (curva A) y después (curva B) de diferentes tiempos de trituración en molino de bolas.

10 La Figura 5a representa los diseños de difracción de SWNTs antes (curva A) y después (curva B) de 8 horas después del trituración en molino de bolas.

La Figura 5b representa los diseños de difracción de MWNTs finos antes (curva A) y después (curva B) de 12 horas de trituración en molino de bolas.

15 La Figura 5c representa los diseños de difracción de MWNTs gruesos antes (curva A) y después (curva B) de 120 horas de trituración en molino de bolas.

La Figura 6 representa una imagen TEM de alta resolución de MWNTs gruesos cortos después de 120 horas de trituración en molino de bolas.

La Figura 7 representa el perfil de elución obtenido por cromatografía de exclusión por tamaño llevada a cabo en 10 mg de MWNTs finos después de 12 horas de trituración en molino de bolas.

20 Las Figuras 8a-8d representan imágenes TEM de MWNTs finos después de 12 horas de trituración en molino de bolas.

La Figura 8a representa una imagen TEM de MWNTs finos antes de la separación por cromatografía de exclusión por tamaño.

25 Las Figuras 8b-8d representan imágenes TEM de MWNTs finos separados por cromatografía de exclusión por tamaño, siendo el volumen de elución de 7,5 ml (fracción 2 del perfil de elución), 39 ml (fracción 9 del perfil de elución) y 48 ml (fracción 11 del perfil de elución) para la figura 8b, figura 8c y figura 8d, respectivamente.

La Figura 9a representa la deconvolución del espectro C_{1s} XPS de MWNTs finos purificados antes del trituración en molino de bolas.

30 La Figura 9b representa la deconvolución del espectro C_{1s} XPS de MWNTs finos purificados sometidos a trituración en molino de bolas en presencia de NH_3 , según la invención.

La Figura 10a representa la deconvolución del espectro S_{2p} XPS de MWNTs finos sometidos a trituración en molino de bolas en presencia de H_2S , según la invención.

La Figura 10b representa la deconvolución del espectro N_{1s} XPS de MWNTs finos sometidos a trituración en molino de bolas en presencia de NH_3 , según la invención.

35 Descripción de realizaciones preferidas

Producción de nanotubos largos de carbono (no es parte de la invención)

40 Según los métodos conocidos, los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs) y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) se prepararon en primer lugar por descomposición catalítica de hidrocarburos usando un catalizador soportado. El catalizador soportado está compuesto por al menos un metal «soportado» en un soporte. El soporte puede ser, por ejemplo, una zeolita (tal como NaY, NaX o ZSM-5), un óxido (tal como MgO, Al_2O_3 o SiO_2), una mezcla de óxidos o una arcilla.

45 Para preparar el catalizador soportado, el método de impregnación se llevó a cabo con una concentración preferida de 5% en peso de Co, Fe, Ni, V y Mo solo y 2,5/2,5% en peso de Co/Fe, Co/Ni, Co/V y Co/Mo. Sin embargo, puede también usarse una concentración metálica total menor o superior que 5% en peso, compuesta de al menos un metal, para producir SWNTs y MWNTs.

Debería notarse que el catalizador soportado para la producción de MWNTs se preparó según un procedimiento conocido descrito previamente por P. Piedigrosso et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 163-170 (2000); I. Willems et al., Chem. Phys. Lett. 317, 71-76 (2000); K. Hernadi et al., Zeolites 17, 416-423 (1996).

El catalizador soportado para la producción de SWNTs se preparó según un procedimiento conocido descrito previamente por J.-F. Colomer et al., Chem. Commun. 1343-1344 (1999) y J.-F. Colomer et al., Chem. Phys. Lett. 317, 83-89 (2000).

5 La producción de MWNTs largos se llevó a cabo a 700°C durante 1 hora usando flujo de acetileno o etileno de 30 ml/min y 300 ml/min de N₂ como gas de transporte.

La producción de SWNTs largos se llevó a cabo a 1000°C o 1080°C durante 10 min usando flujo de metano o etileno de 80 ml/min y 300 ml/min de H₂ como gas de transporte.

Los MWNTs largos sintetizados finalmente en Co/zeolita NaY (5/95% en peso) fueron nanotubos con un diámetro interno/externo promedio de 6/25 nm y una longitud de 50 µm y se llamarán «MWNTs gruesos largos» en adelante.

10 Los MWNTs largos sintetizados finalmente en Co/Fe/zeolita NaY (2,5/2,5/95% en peso) fueron nanotubos con un diámetro interno/externo promedio de 4/15 nm y una longitud de 50 µm y se llamarán «MWNTs finos largos» en adelante.

15 Los MWNTs largos sintetizados finalmente en Co/Fe/zeolita Al₂O₃ (1,6/1,6/95,8% en peso) fueron nanotubos con un diámetro interno/externo promedio de 5/10 nm y una longitud de 10 µm y se llamarán «MWNTs largos muy finos» en adelante.

Los SWNTs largos sintetizados finalmente por descomposición catalítica de metano en Co/MgO (2,5/97,5% en peso) fueron nanotubos con un diámetro promedio de 2 nm y una longitud de 10 µm y se llamarán «SWNTs largos» en adelante.

20 Los MWNTs largos sintetizados en metal(es)/soporte (siendo el soporte Al₂O₃, SiO₂ o zeolita), se purificaron después siguiendo un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa, el(los) metal(es) se disolvió (disolvieron) en disolución ácida concentrada (HCl concentrado), después el soporte se disolvió en disolución de NaOH concentrada (40% en peso) a alta temperatura (100-250°C) para obtener MWNTs contaminados con carbono pirolítico. Cuando el soporte es zeolita, una primera etapa alternativa es disolver la zeolita y metal(es) en HF concentrado (38% en peso) para obtener MWNTs contaminados con carbono pirolítico. En la segunda etapa, el carbono pirolítico se eliminó según el procedimiento de oxidación acuosa de KMnO₄/H₂SO₄ como se describe en K. Hernadi et al., Zeolites 17, 416-423 (1996), siendo la cantidad de KinO₄ de 0,2 y 0,3 equivalentes para MWNTs finos largos y MWNTs gruesos largos, respectivamente.

30 Los SWNTs largos sintetizados en metal(es)/MgO se purificaron entonces disolviendo el(los) metal(es)/MgO en disolución de HCl concentrado (37% en peso) para obtener SWNTs contaminados con nanopartículas metálicas encapsuladas.

Parte I – Producción de nanotubos cortos funcionalizados usando H₂O del aire húmedo como reactivo. No es parte de la invención.

El material de partida es un producto fibroso, granular o agregado que contiene MWNTs gruesos largos, MWNTs finos largos, MWNTs finos muy largos o SWNTs largos. Los SWNTs están aislados o en haces.

35 El polvo se introdujo en un aparato de trituración en molino de bolas que contiene un cuenco de ágata (5 cm de diámetro) y disponible en el mercado bajo el nombre comercial «Pulverisette 0» (FRITSCH company, Alemania). Una trituración en molino de bolas se llevó a cabo a una amplitud (intensidad de vibración vertical) de 3 mm y una velocidad de 3000 vibraciones/min. La presión fue de 1 bar de aire húmedo.

40 Debería notarse que la trituración en esta realización es continua, aunque también es posible una trituración discontinua.

El tratamiento mecánico aplicado a la muestra para romper los nanotubos usa una fuerza de impacto. Otros tipos de tratamientos mecánicos podrían usarse tales como fuerzas de fricción, fuerzas de cizalladura, fuerzas de presión o fuerzas de corte.

45 Sin embargo, el uso de una fuerza de impacto producida por una bola o por varias bolas, ocasionalmente de diferentes dimensiones, es el tratamiento mecánico preferido. Además, dichas bolas pueden estar hechas de materiales distintos que ágata, como acero inoxidable, por ejemplo.

Efecto de la trituración en molino de bolas en los nanotubos

50 El efecto de la trituración en molino de bolas en nanotubos siguiendo el método descrito anteriormente se analizó por medidas de difracción por rayos X llevadas a cabo en un difractor PW3710 BASED (Philips) usando radiación CuKα (1,5418 Å) y por imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas con un microscopio Tecnai 10 (Philips). Para preparar rejillas TEM, se dispersó 1 mg de muestra en 20 ml de tolueno, seguido por 2 minutos de sonicación. Después se depositó una gota en una rejilla de Cu/Rh cubierta con un polímero de vinilo llamado formvar, y la rejilla se secó toda la noche al vacío.

1.- Observación directa

Las imágenes TEM tomadas para diferentes tiempos de trituración en molino de bolas se presentan en las figuras 1a-1f para MWNTs tanto finos como gruesos. Estas imágenes muestran que la longitud del nanotubo disminuye cuando el tiempo de trituración en molino de bolas aumenta.

5 Además, en el caso particular de MWNTs gruesos, la adhesión de nanotubos para formar haces se observa después de 120 horas de trituración en molino de bolas, como se ilustra en las figuras 1e y 1f. Este fenómeno está limitado para nanotubos largos madre y no se observó para MWNTs finos cortos. Estas diferencias pueden explicarse por diferencias en la forma entre los diferentes tipos de nanotubos. De hecho, secciones de MWNTs gruesos cortos son rectas, mientras que los nanotubos largos madre (véase las figuras 1a-1b) y los MWNTs finos cortos (véase la figura 10 1c) tienen una forma curva, limitando esto su capacidad de adhesión.

También es importante notar, cuando se comparan MWNTs finos y gruesos cortos como se representa en las figuras 1a-1f, que los MWNTs gruesos cortos son individuales con forma continua, mientras que la mayoría de los MWNTs finos cortos están compuestos de varias secciones de aproximadamente 50-100 nm, siendo parte estas últimas secciones de los nanotubos largos madre que se han cortado parcialmente por trituración en molino de bolas pero que no están desconectados (véase en particular, la figura 1a-1c). 15

2.- Distribución de nanotubos de carbono

Las distribuciones de longitud de los nanotubos obtenidas con MWNTs finos para diferentes tiempos de trituración en molino de bolas y derivadas de las imágenes TEM se representan en las figuras 2a-2f, mientras que las distribuciones de longitud de los nanotubos obtenidas con MWNTs gruesos para diferentes tiempos de trituración en molino de bolas se representan en las figuras 3a-3e. 20

Estos resultados muestran que la distribución de MWNTs se vuelve estrecha y que había solo MWNTs cortos después de 10 horas de tratamiento para MWNTs finos y después de 16 horas de tratamiento para MWNTs gruesos. Puede afirmarse que después de estos periodos todos los MWNTs se rompieron. Como puede verse en las figuras 1e y 1f, más tratamiento no afectó a la longitud promedio global y no aparecieron carbonos amorfos incluso después de 120 horas de trituración. 25

3.- Evolución con el tiempo de la longitud promedio de los nanotubos de carbono

La evolución de la longitud promedio de MWNTs cortos con el tiempo de trituración se representa en las figuras 4a y 4b para MWNTs finos y MWNTs gruesos, respectivamente. En estas figuras, los valores titulados «experimentales» derivan de las distribuciones de las figuras 2a-2f y 3a-3e. La evolución de los valores «experimentales» como una función del tiempo de trituración en molino de bolas se representa por las curvas tituladas «cortos». Las últimas curvas no tienen en cuenta las distribuciones de longitud de MWNTs largos, porque la longitud de dichos MWNTs largos no puede medirse en un único dibujo TEM. Por lo tanto, debería entenderse que las curvas tituladas «largos» corresponden a valores calculados. Las curvas tituladas «globales» corresponden a promedios pesados de las curvas precedentes tituladas «cortos» y «largos», considerando una contribución mayor de la curva «largo» durante las dos primeras horas (primer periodo) para MWNTs finos y durante las primeras tres horas para MWNTs gruesos. 30 35

Como puede verse a partir de estas figuras, la evolución con el tiempo de la longitud promedio de MWNTs puede aproximarse por una disminución exponencial con una longitud de convergencia de 0,7 μm para MWNTs finos y de 0,9 μm para MWNTs gruesos, lo que es decir una longitud de convergencia promedio de 0,8 μm . Después de 10 horas para los MWNTs finos y 15 horas para los gruesos, la longitud promedio global de los MWNTs finales alcanza su valor final (0,7 μm para MWNTs finos y de 0,9 μm para MWNTs gruesos). Este valor final depende del grosor de los nanotubos largos madre usados originalmente. La trituración adicional de los nanotubos, hasta 120 horas (figura 4b), no cambia la longitud promedio final de los nanotubos. 40

4.- Estructura de los nanotubos

Los diseños de difracción de rayos X de los nanotubos antes y después de la trituración en molino de bolas se muestran en las figuras 5a-5c, curva A y curva B, respectivamente. La similitud de estos valores para los MWNTs prueba que la grafitización permanece casi igual para ambas muestras, sugiriendo así que la fractura está muy localizada y no afecta a la organización de la capa de grafeno. También se han observado muy pocos cambios en los diseños de difracción de rayos X de los SWNTs después de la trituración en molino de bolas para 8 horas (véase la figura 5a). 45

También pueden observarse MWNTs cortos con extremos abiertos según la invención en la figura 6 que corresponde a una imagen TEM de alta resolución de MWNTs gruesos después de 120 horas de trituración. En el mismo dibujo pueden también observarse características de adhesión típicas de nanotubos de MWNTs gruesos cortos. 50

Después de 10 horas para MWNTs finos y 15 horas para los gruesos, las muestras son homogéneas: todos los nanotubos se rompen y no permanecen nanotubos largos. Además, no se forman otras formas de carbono durante el procedimiento de trituración en molino de bolas y se mantiene la estructura turboestrática de los nanotubos. La 55

imagen TEM de alta resolución mostrada en la figura 6 indica claramente que la estructura de nanotubos no se daña y que los nanotubos tienen extremos abiertos. Esta última característica es interesante para las aplicaciones potenciales que podrían tomar ventaja del efecto del confinamiento en la cavidad del nanotubo tal como la adsorción de gases y las reacciones limitadas por separación o confinamiento.

5 5.- Análisis complementario

Debería notarse que no hay necesidad de someter a los nanotubos a pre-tratamiento de oxidación antes de la trituración. De hecho, las muestras de MWNTs finos se sometieron a un pre-tratamiento con solo HF en vez de un doble pre-tratamiento con HF y KinO_4 como se menciona anteriormente. En estas condiciones, el procedimiento de trituración en molino de bolas lleva a MWNTs cortos de 1 μm de longitud promedio. Por tanto, el grado de corte obtenido por la trituración en molino de bolas en este caso es menor cuando se compara con el obtenido cuando la trituración en molino de bolas se lleva a cabo en MWNTs finos pretratados tanto con HF como con KMnO_4 como se menciona anteriormente.

Debería notarse también que otras muestras de nanotubos tales como muestras de SWNTs largos (producidos en Co/MgO), MWNTs finos muy largos (producidos en $\text{Co/Fe/Al}_2\text{O}_3$, en Co/V/NaY o en Co/Mo/NaY), MWNTs finos largos y MWNTs gruesos largos producidos por CVD, se cortaron con éxito en nanotubos cortos aplicando el procedimiento de trituración en molino de bolas según la presente invención. Las muestras de nanotubos fueron puros o contenían el catalizador y el soporte.

Propiedades de adsorción de He y H₂ de nanotubos cortos de carbono funcionalizados producidos en comparación con nanotubos largos de carbono:

Las capacidades de adsorción de He o H₂ de los nanotubos cortos de carbono funcionalizados producidos en comparación con los nanotubos largos de carbono, se han estudiado tanto para MWNTs como para SWNTs.

1. Protocolo Experimental

Las capacidades de adsorción de He y H₂ de los nanotubos de carbono se midieron por adsorción por oscilación de presión usando volúmenes calibrados y un indicador de presión de precisión. Para cada presión estudiada se alcanzó el equilibrio en menos de 2 minutos. Las curvas de adsorción y desorción se superpusieron y no se observó histéresis.

2. Caso 1: MWNTs

Los MWNTs finos muy largos se sintetizaron en primer lugar según el método descrito en la parte titulada "Producción de nanotubos largos de carbono", por descomposición catalítica de acetileno a 700°C usando una mezcla de Fe/Co 1,6%/1,6% soportada en Al_2O_3 como catalizador. El caudal de acetileno fue 30 ml/min y se usó N₂ como gas de transporte a un caudal de 300 ml/min. Los MWNTs muy finos en bruto así obtenidos estuvieron conteniendo 80,2% en peso de carbono. Tenían extremos cerrados, eran de aproximadamente 10 μm de longitud, tenían un diámetro interno/externo promedio de 5/10 nm y tenían un número promedio de capas de 8.

Se ensayaron tres muestras a partir de estos MWNTs largos en bruto:

- 35 - la muestra 1 que contenía MWNTs largos como tal;
- la muestra 2 y la muestra 3 en donde se sometieron fracciones de 4 g de MWNTs largos a trituración en molino de bolas según el método de la invención durante 24 horas.

Las tres muestras, muestra 1, muestra 2 y muestra 3, se estudiaron por sus capacidades de adsorción de He y H₂ a 77K y 295K con una presión de trabajo de 9 bars. La muestra 1 (40 g) que contenía MWNTs largos como tal, se expuso al vacío (10^{-5} Torr) a temperatura ambiente durante 20 horas (etapa 1). La muestra 2 (12 g) se expuso en primer lugar al vacío a temperatura ambiente durante 20 horas (etapa 1), después se dividió en fracciones de 4 g que se sometieron a una trituración en molino de bolas de 24 horas cada una (etapa 2) y después se expusieron de nuevo al vacío a temperatura ambiente durante 20 horas (etapa 3). La muestra 3 se sometió al mismo tratamiento que la muestra 2 excepto en que se expuso después al vacío a alta temperatura mediante calentamiento al vacío durante 5 horas a 1400°C (etapa 4). Los MWNTs en bruto han perdido el 3% en peso en la etapa 3 y el 7% en peso en la etapa 4.

50

La Tabla 1 resume los resultados obtenidos ($\pm 0,001\%$ en peso a 295 K y $\pm 0,01\%$ en peso a 77 K) a una presión de equilibrio de 9 bars:

Muestra	T°	He adsorbido (% en peso)		H ₂ adsorbido (% en peso)	
		En bruto ^(a)	Puro ^(b)	En bruto ^(a)	Puro ^(b)
1 (Etapa 1) MWNTs largos (70% en peso) ^C	295 K	0,005	0,007	0,032	0,046
	77 K	0,02	0,03	0,43	0,61
2 (Etapas 1-3) MWNTs cortos (72% en peso) ^C	295 K	0,003	0,004	0,037	0,051
	77 K	0,01	0,01	0,49	0,68
3 (Etapas 1-4) MWNTs cortos (78% en peso) ^C	295 K	0,001	0,001	0,044	0,056
	77 K	0,03	0,04	0,53	0,68

(a): Realmente medido en la muestra
 (b): Extrapolado al 100% de los nanotubos
 (c): Contenido de MWNTs en la muestra

5 Como se ve en la Tabla 1, las capacidades de adsorción de He y H₂ medidas a 77 K son un orden de magnitud mayor que los valores correspondientes medidos a 295 K.

Las capacidades de adsorción de He de MWNTs largos y cortos son muy bajas a 295 K y a 77 K. Los valores están cerca del error experimental ($\pm 0,001\%$ en peso a 295 K y $\pm 0,01\%$ en peso a 77 K) y no se observó aumento de la capacidad de adsorción de He cuando se pasa de MWNTs largos a los MWNTs cortos funcionalizados.

10 Respecto a la capacidad de adsorción de H₂ de los MWNTs en bruto a 295 K (77 K), los valores de 0,046% en peso (0,61% en peso) y 0,051% en peso (0,68% en peso) se midieron para los tubos largos y cortos funcionalizados, respectivamente. Significa que la ruptura de los MWNTs largos para producir MWNTs cortos provoca un 11% (11%) de aumento de la capacidad de adsorción de los MWNTs en bruto. El último aumento de capacidad de adsorción era característico de la adsorción de hidrógeno en el canal central de los MWNTs. Después del calentamiento de los MWNTs cortos en bruto a 1400°C al vacío, la capacidad de adsorción de H₂ del material aumentó a 0,056% en peso (0,68% en peso), lo que significa que el tratamiento de calor provocó un 10% (0%) de aumento de su capacidad de adsorción de H₂. El último aumento de capacidad de adsorción era característico de la adsorción de hidrógeno en el canal central de MWNTs cortos que no eran accesibles antes del tratamiento con calor. El efecto global de los dos tratamientos (trituration en molino de bolas y calentamiento al vacío) en los MWNTs en bruto fue un aumento en la capacidad de adsorción de hidrógeno de 22% (11%) a 295 K (77 K).

20 3. Caso 2: SWNTs

Se sintetizaron SWNTs por descomposición catalítica de metano a 1000°C en presencia de H₂, usando Co (2,5% peso/peso) soportado en MgO como catalizador. El caudal de H₂ y metano fueron 300 ml/min y 80 ml/min, respectivamente.

25 Una disolución de HCl concentrado se añadió entonces a la muestra para eliminar el soporte y el catalizador. Los SWNTs finalmente contenidos en la muestra son de aproximadamente 10 μm en longitud y tienen un diámetro promedio de 2 nm. Los SWNTs representan el 60% en peso de la muestra, siendo el resto nanopartículas de Co encapsuladas.

La eficacia del procedimiento de trituration en molino de bolas en el corte y funcionalización de SWNTs se estudió por TEM, difracción de rayos X y espectroscopia Raman. Los resultados TEM se resumen en la Tabla 2.

30

Tabla 2: Longitud promedio observada por TEM de nanotubos de carbono de pared sencilla en bruto como una función del tiempo de trituración en molino de bolas (se usaron 0,6 g de SWNTs en bruto).

Tiempo de trituración en molino de bolas (h)	Análisis TEM (longitud de SWNTs promedio)
0	SWNTs largos (10 μm)
0,5	SWNTs largos + cortos
1	SWNTs cortos (5 μm)
2	SWNTs muy cortos (2 μm)
3	SWNTs muy cortos (1,5 μm)
4	Pre-grafito + SWNTs (1 μm)
6	Pre-grafito + SWNTs (0,5 μm)
8	Pre-grafito + SWNTs (0,5 μm)
24	Grafito policristalino + SWNTs
48	Carbono amorfo
51,5	Carbono amorfo

- 5 A partir de las observaciones TEM, se concluyó que el procedimiento de trituración en molino de bolas reduce la longitud de los SWNTs a 2 μm después de 2 horas de tratamiento. La trituración adicional en molino de bolas de los SWNTs cortos reduce su longitud a 1 μm después de 4 horas de tratamiento. Sin embargo, en las muestras de SWNTs trituradas en molino de bolas durante 4 horas o más, también se observan otras formas de carbono. Estas otras formas de carbono, cuya formación es concomitante a la destrucción de los SWNTs muy cortos, son pre-grafito, grafito policristalino y carbono amorfo (Tabla 2).
- 10 A partir del análisis por difracción de rayos X, se observó que el pico d_{100} ($2\theta = 42,8^\circ$), característico de la distancia carbono-carbono en nanotubos de carbono y en grafito, disminuye con el aumento del tiempo de trituración en molino de bolas. Por el contrario, el pico d_{002} ($2\theta = 25^\circ$), característico de la distancia interplanar en el grafito, aumenta con el aumento del tiempo de trituración en molino de bolas.
- 15 En el espectro Raman, se observó que la banda D (1270 cm^{-1}), característica de estructuras de grafito desordenadas, aumenta con el aumento del tipo de trituración en molino de bolas hasta 3 horas. Después, disminuye con el aumento del tiempo de trituración en molino de bolas y desaparece para un tiempo de trituración en molino de bolas por encima de 50 horas. Respecto a la banda G (1597 cm^{-1}) característica de estructuras de grafito y, principalmente de su hombro (1555 cm^{-1}) característica de SWNTs, disminuyen con el aumento del tiempo de trituración en molino de bolas y también desaparece para un tiempo de trituración en molino de bolas por encima de 50 horas.
- 20 A partir de los modos de respiración de los SWNTs (bandas de baja frecuencia a $80\text{-}250\text{ cm}^{-1}$), se observó que los SWNTs grandes son los que primero se destruyen durante el procedimiento de trituración en molino de bolas. Después de 3 horas de trituración en molino de bolas, el contenido de SWNTs grandes disminuye y después de 8 horas se observan bandas de muy baja frecuencia. En la muestra triturada en molino de bolas durante 51,5 horas, no puede observarse ninguna de las bandas Raman características de SWNTs.
- 25 Tres muestras de SWNTs, muestra 4, muestra 5 y muestra 6 (Tabla 3), se estudiaron por su capacidad de adsorción de He y H_2 a 77 K y 295 K con una presión de trabajo de 9 bars. La muestra 4, que contenía 2,8 g de SWNTs largos como tal, se expuso al vacío a temperatura ambiente durante 20 horas. La muestra 5 y la muestra 6 que contenían 1,4 g de SWNTs largos se sometieron en primer lugar a trituración en molino de bolas según el método de la invención durante 1 hora y 12 horas para la muestra 5 y muestra 6, respectivamente, antes de exponerse al vacío a temperatura ambiente durante 20 horas. Después de exponerse al vacío, los SWNTs triturados en molino de bolas durante una y 12 horas, han perdido 4% en peso y 6% en peso, respectivamente.
- 30

La Tabla 3 resume los resultados obtenidos en las muestras a una presión de equilibrio de 9 bars:

Muestra	T°	He adsorbido (% en peso)		H ₂ adsorbido (% en peso)	
		En bruto (a) ($\pm 0,01$)	Puro (b)	En bruto (a) ($\pm 0,01$)	Puro (b)
4 SWNTs largos (54% en peso) ^c	295 K	0,02	0,04	0,20	0,37
	77 K	0,03	0,06	1,36	2,52
5 SWNTs cortos (56% en peso) ^c	295 K	0,02	0,04	0,28	0,50
	77 K	0,03	0,05	1,74	3,11
6 SWNTs muy cortos (57% en peso) ^c	295 K	0,01	0,02	0,32	0,56
	77 K	0,02	0,04	1,86	3,26

(a): Realmente medido en la muestra
 (b): Extrapolado al 100% de los nanotubos
 (c): Contenido de SWNTs en la muestra

Como se ve en la Tabla 3, las capacidades de adsorción de He y H₂ medidas a 77 K son mayores que los valores correspondientes medidos a 295 K.

- 5 Las capacidades de adsorción de He de SWNTs largos, cortos y muy cortos son muy bajas a 295 K y a 77 K. Los valores están cerca del error experimental ($\pm 0,01\%$ en peso) y no se observó aumento de la capacidad de adsorción de He cuando se pasa de SWNTs largos a los cortos o muy cortos.

Respecto a la capacidad de adsorción de H₂ de los SWNTs en bruto a 295 K (77 K), los valores de 0,37% en peso (2,52% en peso) y 0,50% en peso (3,11% en peso) se midieron para los tubos largos y cortos, respectivamente. Significa que la trituración en molino de bolas de los SWNTs largos durante una hora para producir SWNTs cortos provoca un 35% (23%) de aumento de la capacidad de adsorción de H₂ de los SWNTs. El último aumento de capacidad de adsorción era característico de al adsorción de hidrógeno en el canal central de los SWNTs. Después de la trituración en molino de bolas de los SWNTs cortos durante 12 horas, la capacidad de adsorción de H₂ del material aumentó a 0,56% en peso (3,26% en peso), significando que las últimas 11 horas de trituración en molino de bolas provocaron un 12% (5%) de aumento de su capacidad de adsorción de H₂. El último aumento de capacidad de adsorción era característico de la adsorción de hidrógeno en el canal central de SWNTs muy cortos que aún no eran accesibles después de 1 hora de trituración en molino de bolas. El efecto de la trituración en molino de bolas/funcionalización durante 12 horas de los SWNTs fue un aumento de capacidad de adsorción de hidrógeno de 51% (29%) a 295 K (77 K).

20 *Purificación de los nanotubos por cromatografía de exclusión por tamaño*

Para separar los nanotubos cortos de carbono funcionalizados en fracciones de distribución de longitud más estrechas, se fraccionaron 10 mg de los MWNTs finos triturados en molino de bolas durante 12 horas por cromatografía de exclusión por tamaño (J.-M. Bonard et al., Adv. Mater. 9, 827-831 (1997); G. S. Duesberg et al., Appl. Phys. A 67, 117-119 (1998); G. S. Duesberg et al., Chem. Commun. 435-436 (1998); G. S. Duesberg et al., Synthetic Metals 103, 2484-2485 (1999)). La fase estacionaria fue CPG 1400 Å (un material de Cristal de Poro Controlado para el empaquetamiento en columna que tiene una gran superficie interna de poros controlados con acceso libre), que ocupa 15 cm de longitud, en una columna de 2 cm de diámetro. La fase móvil fue 0,25% en peso de SDS (Dodecil-Sulfato Sódico) en agua.

Los 10 mg de nanotubos cortos de carbono se dispersaron primero en 2 ml de SDS al 1% en peso en agua por sonicación y después se introdujeron en lo alto de la columna acondicionada con la fase móvil. Después, la fase móvil se pasó a través de la columna durante 2 h a una velocidad de 27 ml/h. Después del volumen muerto, se recogieron 36 fracciones de 1,5 ml y se analizaron por TEM.

Para el análisis TEM, se depositó una gota de la suspensión en una rejilla de Cu/Rh carbonatada y la rejilla se secó al vacío. Los dibujos TEM típicos de cada muestra se grabaron y las longitudes de los nanotubos se midieron manualmente en los dibujos.

Las longitudes de los nanotubos se usaron entonces para hacer el histograma de distribución de longitud de cada fracción. Después, las fracciones se juntaron gradualmente por 3 para generar 12 muestras.

En la Figura 7 se presenta el perfil de elución así obtenido. Como se ve en esta figura, la longitud promedio de los nanotubos disminuye al aumentar el volumen de elución. Los bordes del 50% central y el 75% central de cada muestra dan una idea del histograma de distribución de longitud de cada muestra. La separación de los nanotubos cortos por cromatografía de exclusión por tamaños hace posible funcionalizar los nanotubos cortos de carbono de distribución de longitud estrecha (véase la figura 7). Además, los nanotubos muy cortos de carbono (longitud promedio $< 0,1 \mu\text{m}$; aproximadamente fracciones 7-12 en la figura 7) de distribución de longitud muy estrecha (aproximadamente la fracción 9 en la figura 7) también pueden obtenerse para los grandes volúmenes de elución. Notar que para todas las 12 fracciones representadas en la figura 7, al menos el 50% de la longitud de los nanotubos está en el intervalo: longitud promedio $\pm 50\%$.

La Figura 8a es un dibujo TEM típico de los MWNTs finos cortos funcionalizados antes de su separación por cromatografía de exclusión por tamaño, mientras que las figuras 8b-8d corresponden a dibujos TEM que ilustran la distribución de longitud estrecha de los nanotubos cortos de carbono funcionalizados separados por cromatografía de exclusión por tamaños para un volumen de elución de 7,5, 39 y 48 ml, respectivamente. Debería notarse que la figura 8c, que corresponde a la muestra 9, es decir, la muestra que contiene los nanotubos cortos funcionalizados más pequeños (véase la figura 7 como referencia), la relación longitud/diámetro baja a 1 para algunos de los nanotubos cortos. Significa que algunos de los nanotubos cortos son menores que 20 nm.

Parte II – Producción de nanotubos cortos de carbono funcionalizados usando reactivos distintos de H_2O a partir de aire húmedo, según la invención.

Se sintetizaron MWNTs finos largos por descomposición catalítica de acetileno en catalizador de Co/Fe soportado en alúmina. Los MWNTs finos largos se purificaron en dos etapas. Primera, el soporte de alúmina se disuelve poniéndolo a reflujo en disolución de hidróxido sódico durante dos días. Segundo, los metales se disuelven agitando en ácido clorhídrico concentrado durante 5 horas. Las dos etapas se llevaron a cabo dos veces para eliminar todas las trazas de catalizador. Finalmente, los MWNTs finos largos se lavaron con agua hasta alcanzarse un pH neutro.

La trituration en molino de bolas en atmósfera específica se usó para introducir fácilmente grupos químicos o funcionales como tiol, amina y amida, cloro, carbonilo, tiometoxi, cloruro de acilo, hidroxilo y funciones C-H, etc. en nanotubos de carbono.

La funcionalización de los nanotubos de carbono se llevó a cabo como sigue: primero, los nanotubos de carbono se colocaron en un molino de bolas y el sistema se calentó o bien en atmósfera de nitrógeno o se expuso al vacío para eliminar el agua. Entonces, se introdujo el gas reactivo y se mantuvo durante el procedimiento de trituration en molino de bolas. Finalmente, el exceso de gas reactivo se eliminó o bien usando una corriente de nitrógeno o evacuando el sistema durante 1 hora al vacío.

Es de interés que después del procedimiento de trituration en molino de bolas, la densidad aparente de los nanotubos de carbono funcionalizados aumenta en aproximadamente un orden de magnitud, en comparación con los nanotubos largos de carbono iniciales. Esto origina la desaparición de las “burbujas de aire” que existían en la muestra de nanotubos parecida a una red antes del tratamiento. Es digno de mención que esta característica es muy prometedora en las aplicaciones de nanotubos como rellenos poliméricos ya que la homogeneización es más sencilla.

Para obtener más información del procedimiento de ruptura, se usaron dos molinos diferentes, el primero es un mortero de ágata con una gran bola de ágata, mientras que el segundo es un mortero de metal especial con varias bolas pequeñas de metal. Las muestras de MWNT antes y después de la funcionalización se caracterizaron por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopia Infrarroja (IR), técnicas de adsorción volumétrica y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

Los resultados de las medidas de adsorción volumétrica confirman los cambios físicos. Mientras el área de superficie específica de MWNTs puros es alrededor de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, después del tratamiento (ruptura y funcionalización) este valor aumenta significativamente. El radio de poro calculado es alrededor de 20 \AA después de la ruptura, independientemente de la atmósfera reactiva. Según los resultados obtenidos a partir de las medidas de adsorción volumétrica, continúa con que los nanotubos de carbono tienen extremos abiertos y los grupos químicos o funcionales generados durante el tratamiento dejan los poros internos accesibles. La Tabla 4 muestra las áreas de superficie específica, los radios de poro, los grupos químicos o funcionales formados durante el tratamiento y las bandas IR características de nanotubos de carbono triturados en molino de bolas.

Tabla 4. Área de superficie BET, radio de poro y grupo químico o funcional generado por trituración en molino de bolas.

Muestra	BET (m^2/g)	Rp (Å)	Grupos Funcionales ^a	Bandas IR (cm^{-1})
MWNTs	254	67	(-OH, -COOH) ^b	-
MWNTs rotos en H ₂ O	291	20	-OH	-
MWNTs rotos en H ₂ S	288	20	-SH	791
MWNTs rotos en NH ₃	276	20	-NH ₂ , -CONH ₂	1490
MWNTs rotos en Cl ₂	192	20	-Cl	-
MWNTs rotos en CO	283	20	>C=O	1675
MWNTs rotos en CH ₃ SH	294	20	-SCH ₃	615
MWNTs rotos en COCl ₂	278	20	-COCl	1785
MWNTs rotos en H ₂	295	20	-H	-
SWNTs	757	-	(-OH, -COOH) ^b	-
SWNTs rotos en H ₂ O	1500	-	-OH	-

^a: Solo se representan las funciones más abundantes

^b: Las funciones -OH y -COOH, medidas por titración, se introdujeron durante la purificación de los nanotubos.

5 Deconvolucionando el espectro C_{1s} XPS de MWNTs purificados (Figura 9a) y de MWNTs purificados funcionalizados con NH₃ (Figura 9b), se obtienen cinco picos. El primero se observa a 284,5 (± 0,1) eV y es debido a átomos de carbono hibridados en sp² y átomos de carbono unidos a átomos de hidrógeno. Los picos para átomos de carbono hibridados en sp³ están centrados a 285,1 (± 0,1) eV. Los picos a 286,1 (± 0,2) eV, 287,4 (± 0,2) eV y 289,0 (± 0,1) eV, representan los átomos de carbono unidos al átomo de oxígeno mediante un enlace sencillo (por ejemplo, alcohol, éter), mediante un doble enlace (por ejemplo, cetona, aldehído, amida) y a dos átomos de oxígeno (por ejemplo, éster, ácido carboxílico), respectivamente. El pico a 291,0 (± 0,1) eV es característico de la reorganización de los átomos de carbono hibridados en sp².

10 El espectro S_{2p} XPS de MWNTs que se ha tratado con H₂S muestra un componente a 163,6 (± 0,2) eV (Figura 10a). Este valor corresponde a mercaptanos libres.

15 La deconvolución del espectro N_{1s} XPS de MWNTs tratados con amoníaco muestra dos especies: la primera a 399,0 eV y la segunda a 400,5 eV (Figura 10b). El primer pico se atribuye a grupos funcionales amina y el segundo es debido a la presencia de amida.

20 A partir de resultados experimentales, puede asumirse una forma sencilla mecano-química de funcionalización. Si se comparan dos sistemas diferentes de trituración en molino de bolas, parece que la eficacia de rotura depende de la geometría del molino y la duración del tratamiento. Parece que la escisión comienza no solo en lugares con defectos, sino también la tensión mecánica induce a la formación de defectos y, finalmente, la escisión de los tubos. Sorprendentemente, la escisión de los enlaces C-C tiene lugar en presencia de NH₃, Cl₂, H₂S, H₂O, de manera que se forman nuevos enlaces entre los nanotubos de carbono y el reactivo. Ciertamente, la eficacia de esta reacción depende fuertemente del reactivo, aunque en nuestro caso el material sólido obtenido después de los tratamientos contenía grupos funcionales en cantidad bastante alta.

25 En conclusión, la funcionalización inducida por trituración en molino de bolas de MWNTs bajo atmósferas reactivas permite la producción de nanotubos cortos de carbono que contienen diferentes funciones químicas. El procedimiento puede llevarse a cabo a gran escala (hasta 50 g por reacción, de hecho) dando por resultado una alta cantidad de nanotubos cortos funcionalizados. La introducción de grupos funcionales amina y amida usando amoníaco además de la introducción de tiol usando sulfuro de hidrógeno, se confirmó por los resultados XPS. Otros grupos químicos o
30 funcionales pueden introducirse fácilmente también por esta técnica. Además, estos resultados preliminares, resumidos en la Tabla 4, muestran que la técnica puede aplicarse no solo para nanotubos de pared múltiple, sino también para nanotubos de pared sencilla.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para producir nanotubos de carbono acortados, funcionalizados, con al menos un extremo abierto por tratamiento mecánico de los nanotubos de carbono a tratar, en donde dichos nanotubos a tratar, en forma de polvo, se someten a fuerzas de trituración mecánica en presencia de un gas reactivo capaz de reaccionar químicamente con los nanotubos, de manera que se obtienen nanotubos de carbono acortados que comprenden al menos un grupo químico específico, caracterizado porque el grupo químico obtenido en los nanotubos de carbono acortados producidos se selecciona del grupo que consiste en SH, NH₂, NHCO, F, Br, Cl, I, R-NH, R-O, R-S, COCl y SOCl.
2. El método según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:
- hacer un polvo que contiene los nanotubos de carbono a tratar;
 - 10 - introducir dicho polvo en un aparato de trituración en molino de bolas que contiene una o varias partículas sólidas mayores que 1 mm de longitud;
 - eliminar agua en el aparato de trituración en molino de bolas;
 - triturar dicho polvo con dicho aparato de trituración en molino de bolas durante un tiempo suficiente de manera que se obtiene una mezcla que contiene un porcentaje específico de nanotubos acortados con longitud específica, mientras se introduce el gas reactivo adecuado; y
 - 15 - eliminar el exceso potencial de gas reactivo.
3. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, caracterizado porque el gas reactivo se selecciona del grupo que consiste en H₂, NH₃, R-NH₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂, S₈, tioles, ésteres, perácidos, peróxidos, CO, COCl₂ y SOCl₂.
- 20 4. El método según la reivindicación 2, caracterizado porque el agua se elimina mediante calentamiento en atmósfera de nitrógeno o exposición al vacío.
5. El método según la reivindicación 2, caracterizado porque el exceso potencial de gas reactivo se elimina usando corriente de nitrógeno o evacuación al vacío.
- 25 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque el procedimiento de trituración es continuo.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque el procedimiento de trituración es discontinuo.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además la purificación de los nanotubos de carbono acortados obtenidos finalmente según su longitud por métodos clásicos de purificación, preferiblemente por cromatografía de exclusión por tamaño.
- 30 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje de nanotubos acortados contenidos en la mezcla obtenida finalmente según la presente invención, está comprendido entre 1 y 100%.
- 35 10. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la longitud de los nanotubos acortados obtenidos finalmente por el método es más corta que 50 µm, preferiblemente menor que 2 µm.
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la longitud de los nanotubos de carbono a tratar está comprendida entre 10 µm y 500 µm.
- 40 12. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los nanotubos de carbono a tratar son nanotubos de carbono de pared sencilla o nanotubos de carbono de pared múltiple o una mezcla de los mismos.

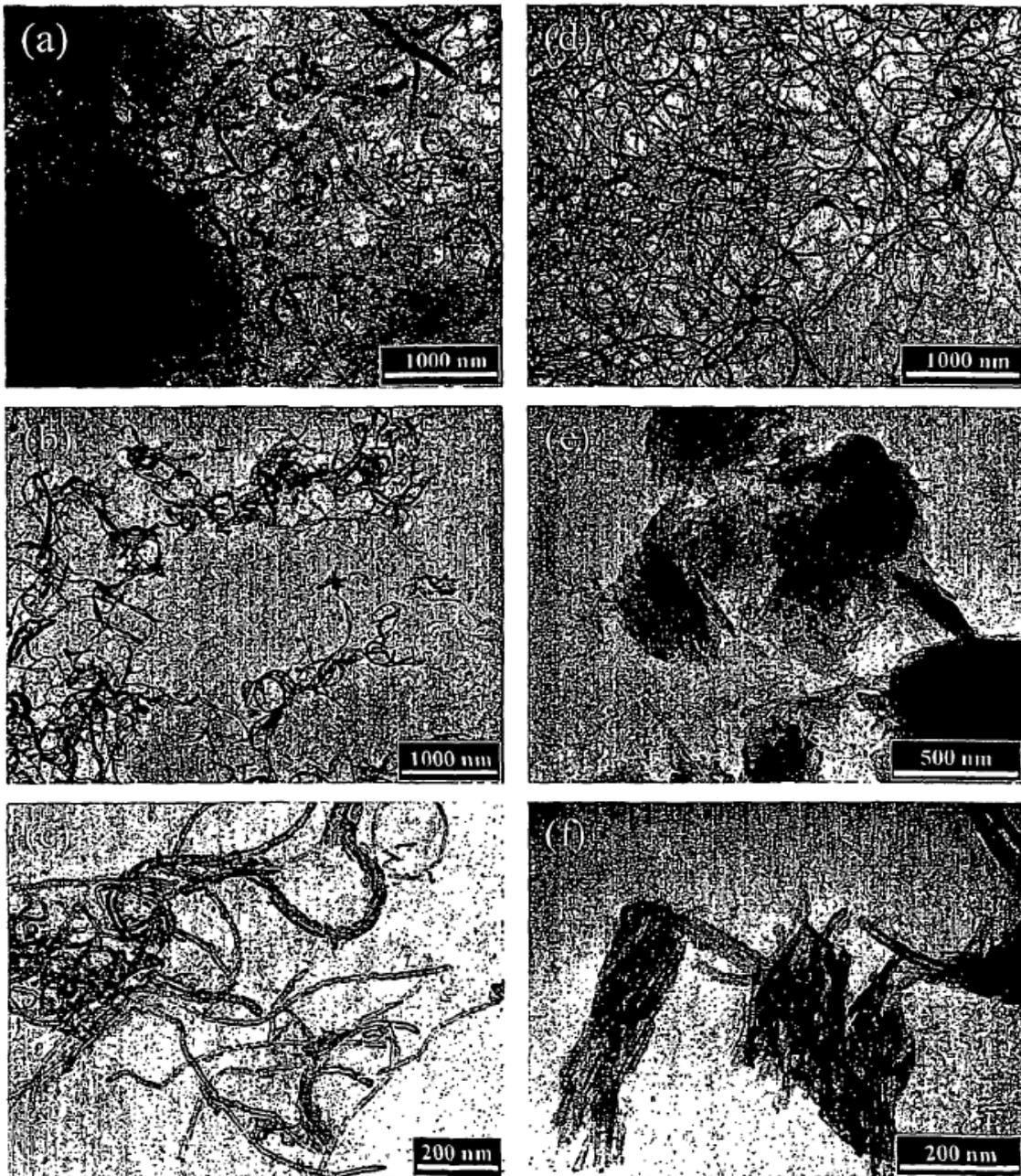


FIG. 1a - 1f

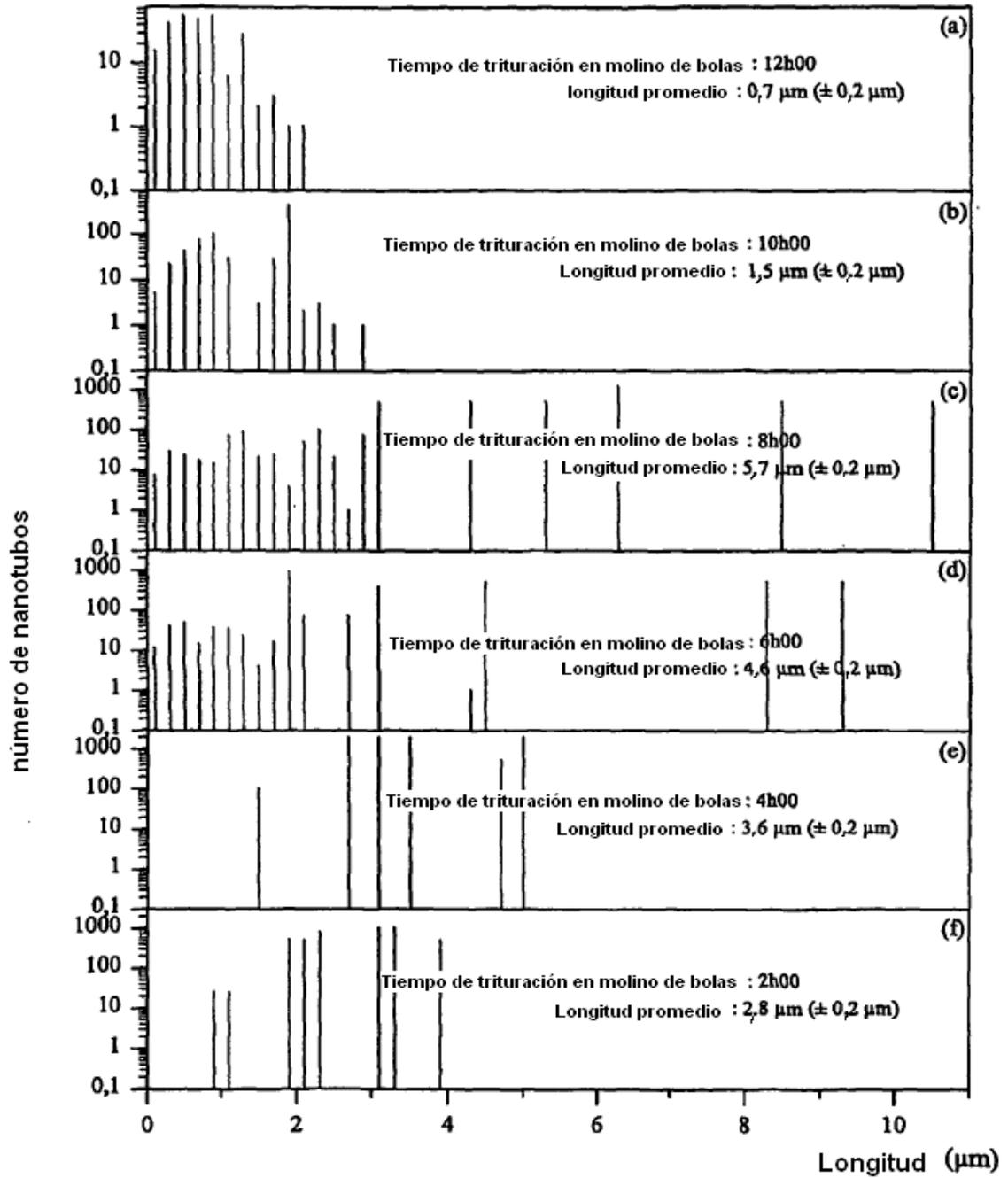


FIG. 2a- 2 f

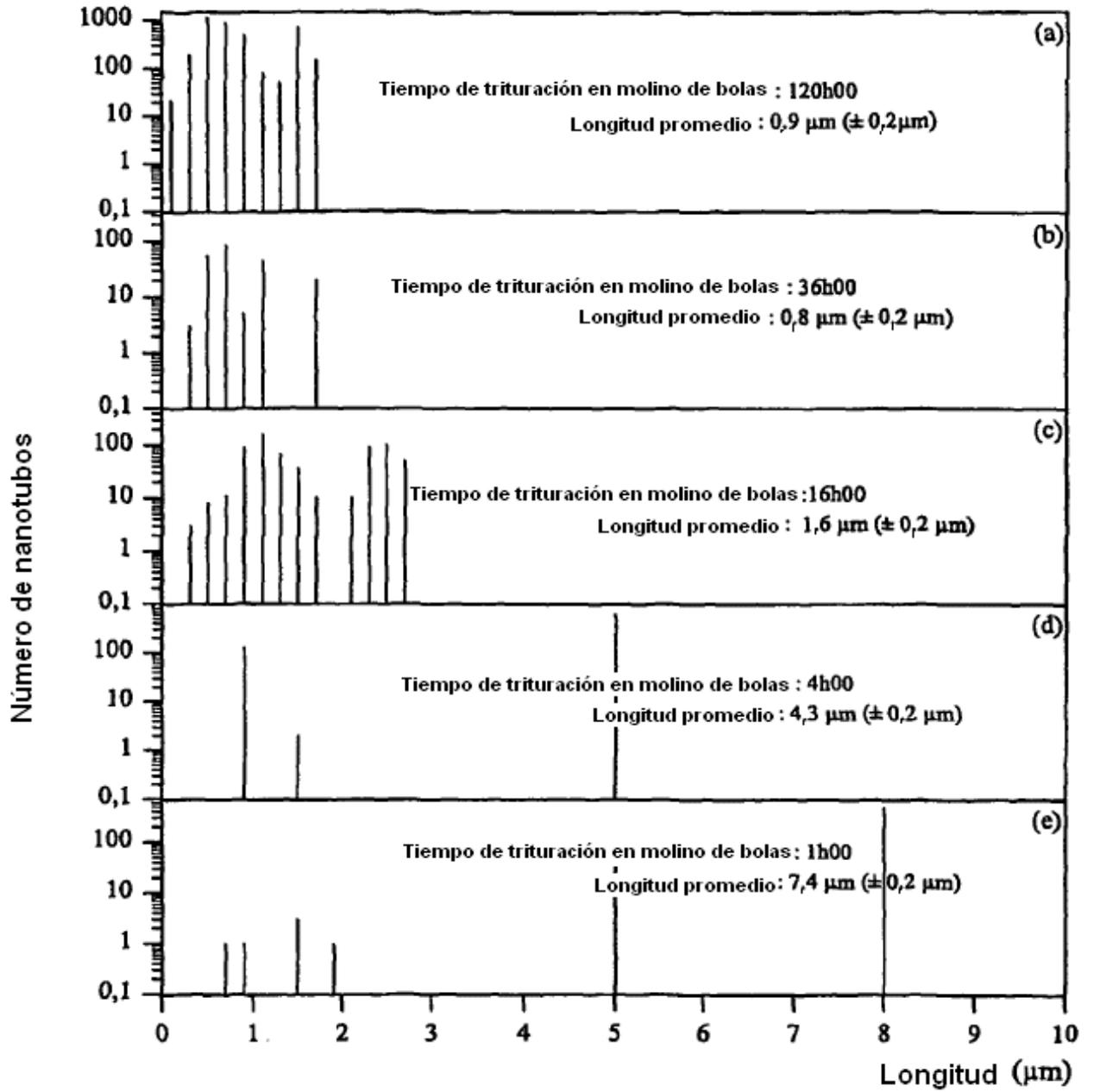


FIG. 3a - 3e

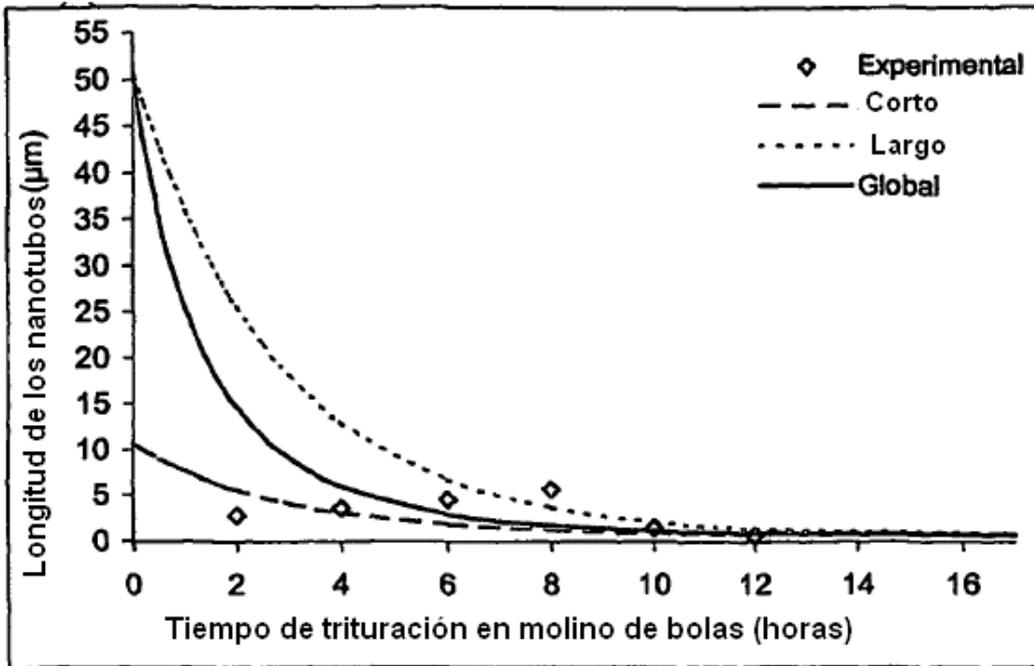


FIG. 4a

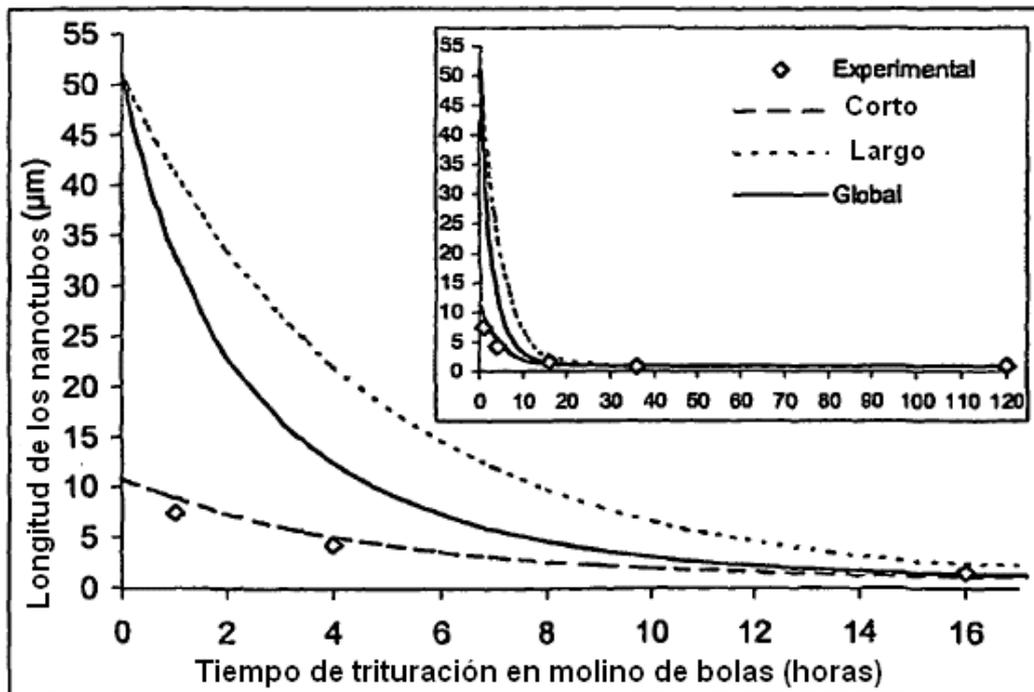


FIG. 4b

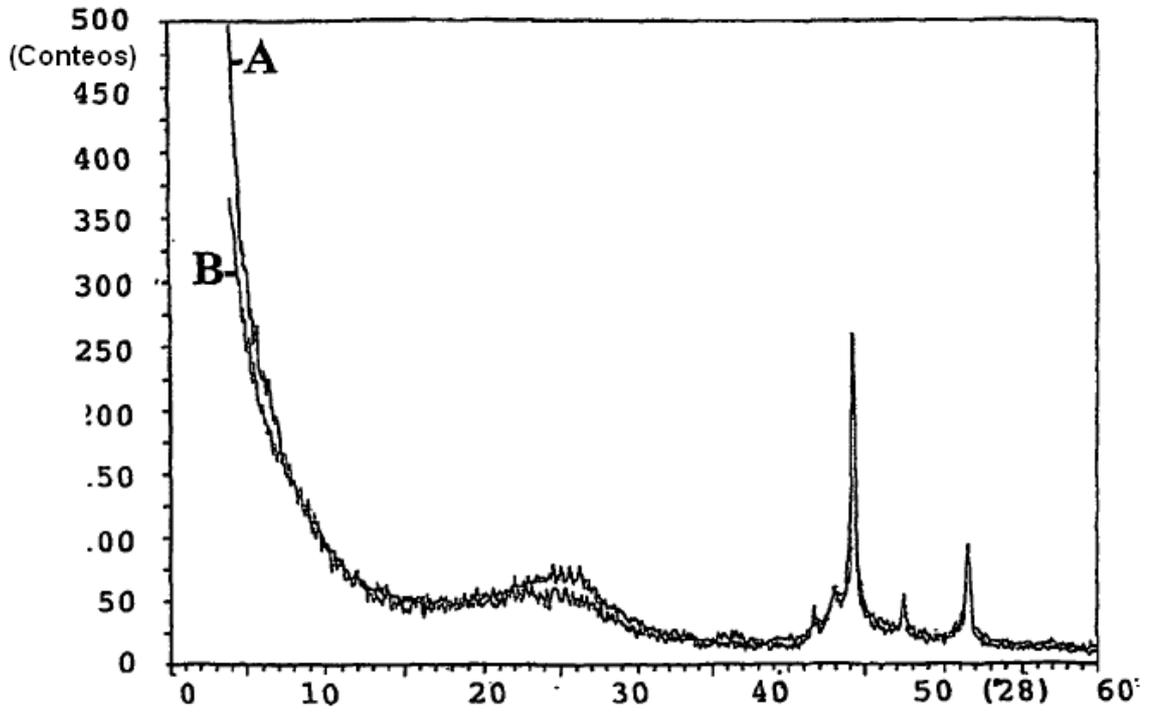


FIG. 5a

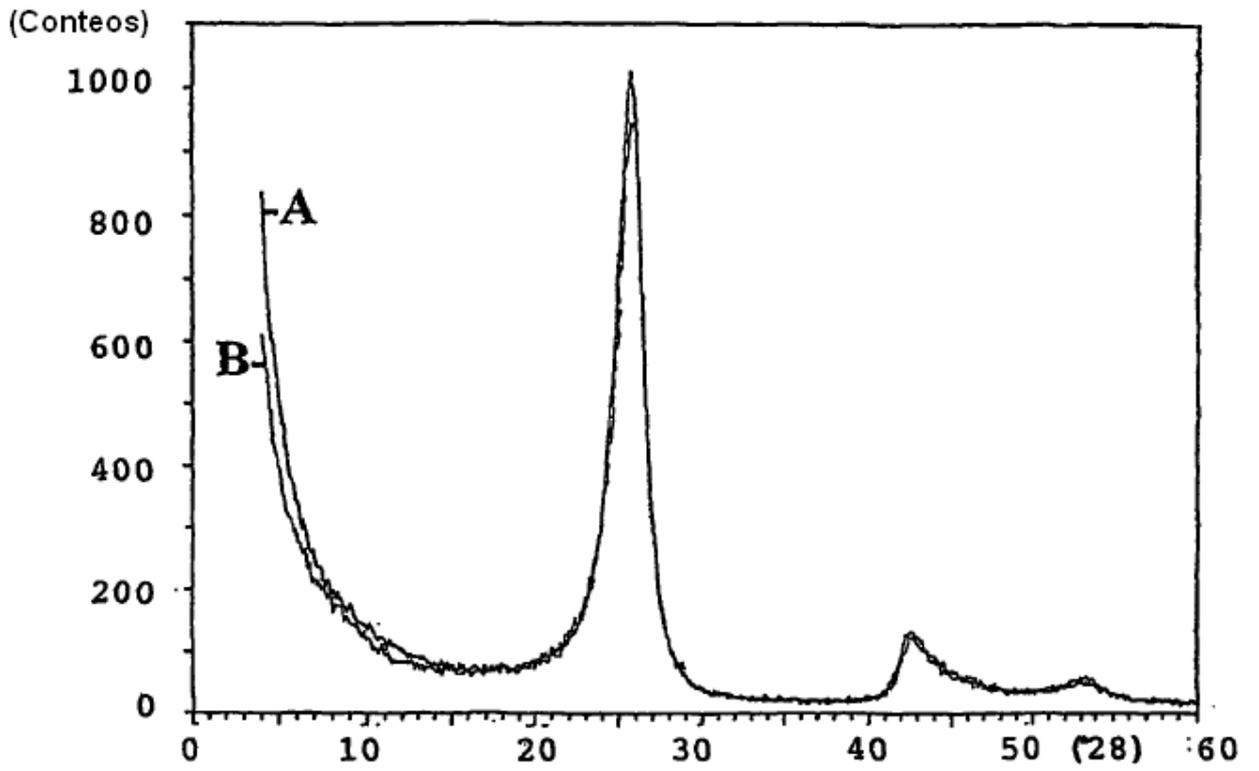


FIG. 5b

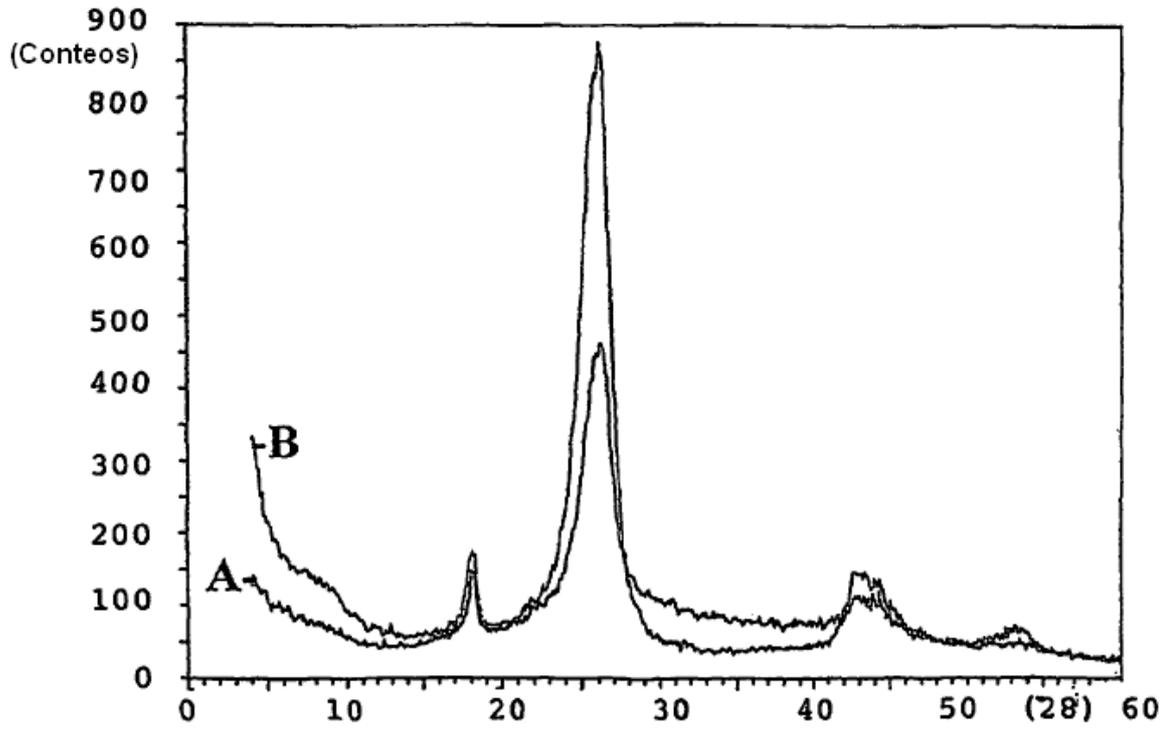


FIG. 5c



FIG. 6

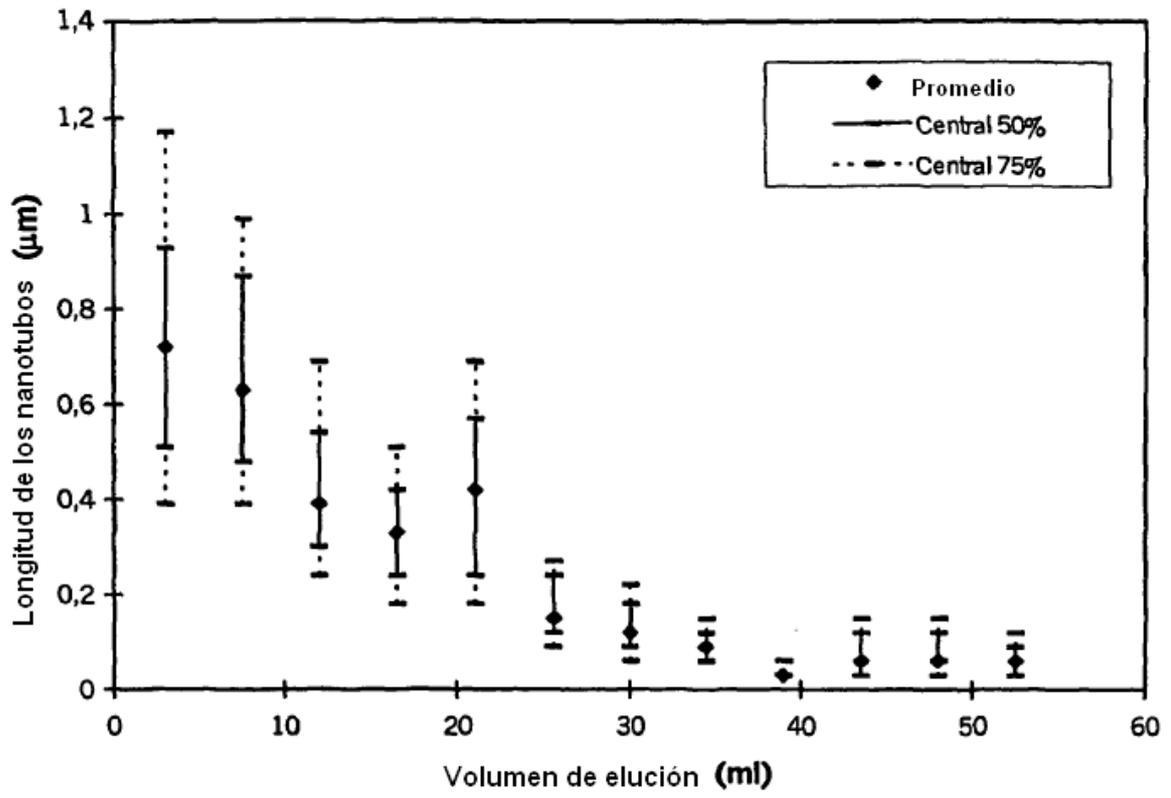


FIG .7

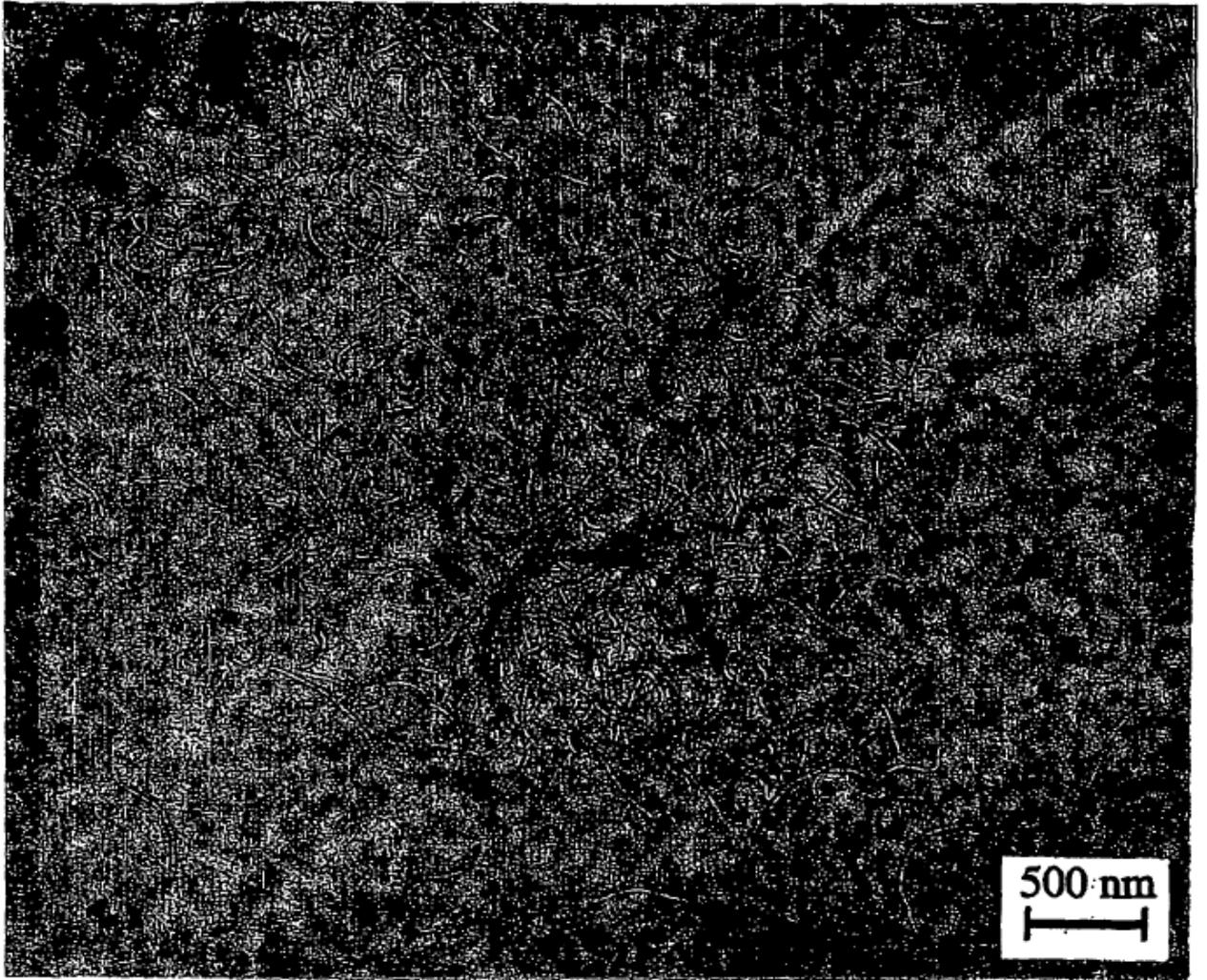


FIG. 8a

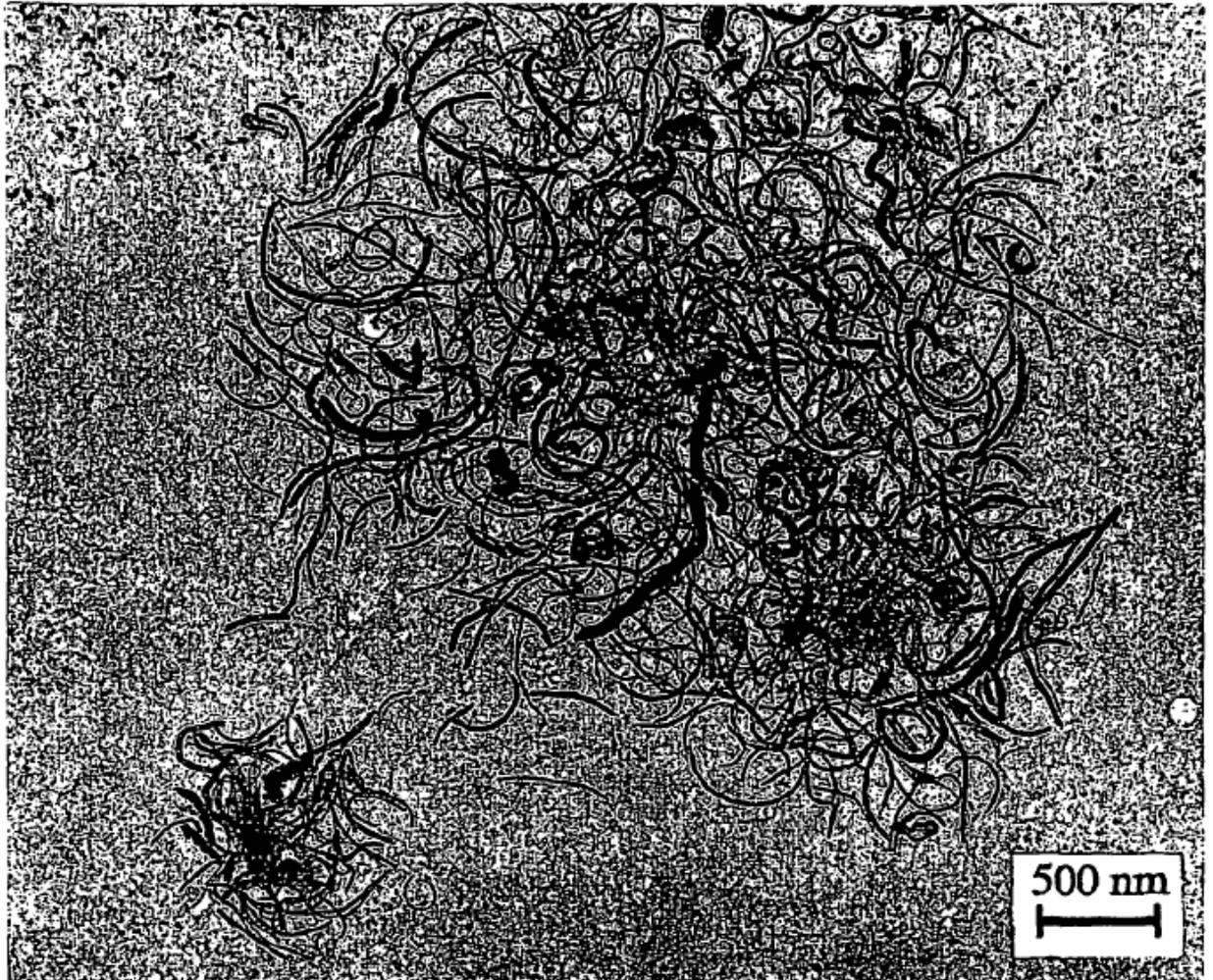


FIG. 8b

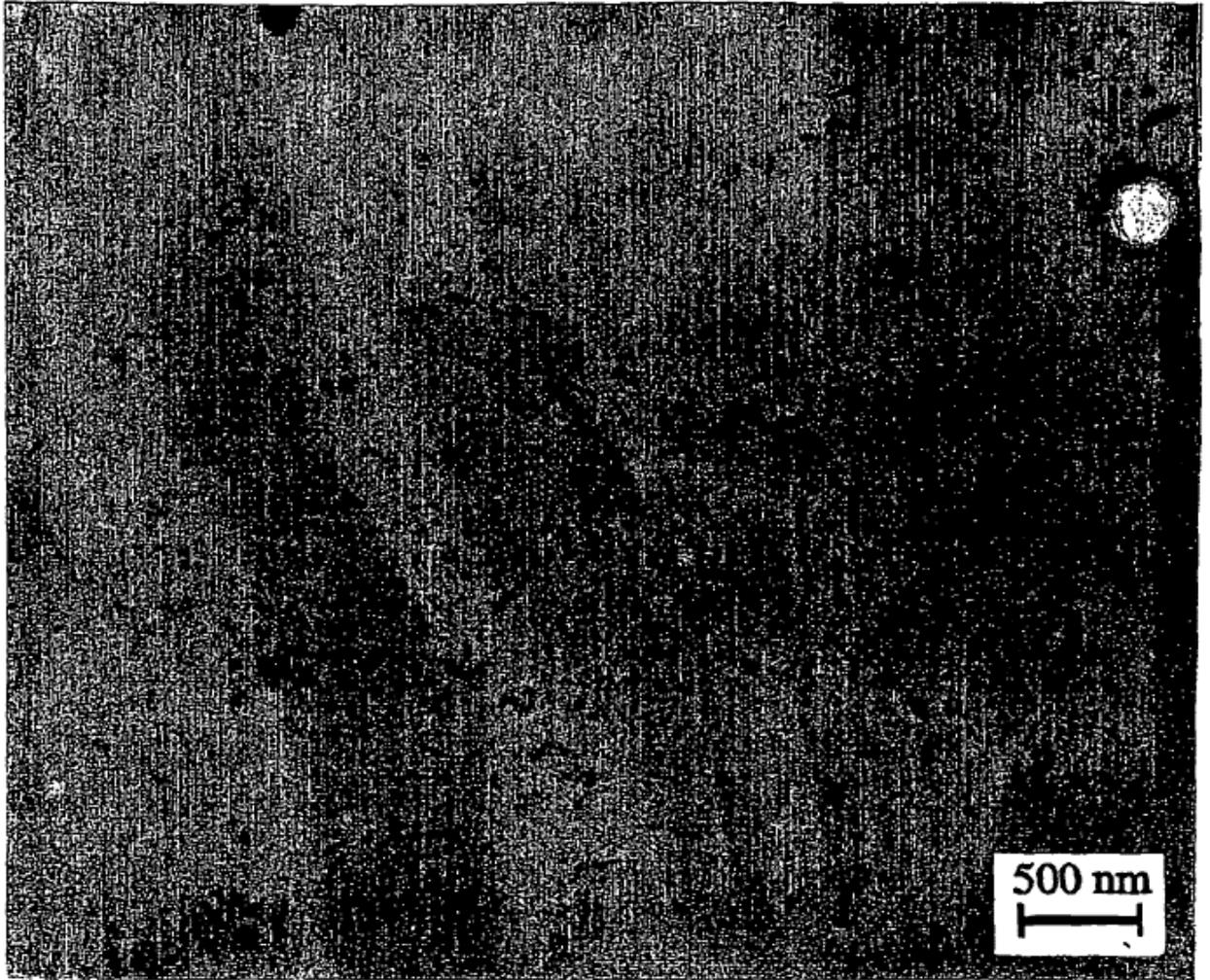


FIG. 8c

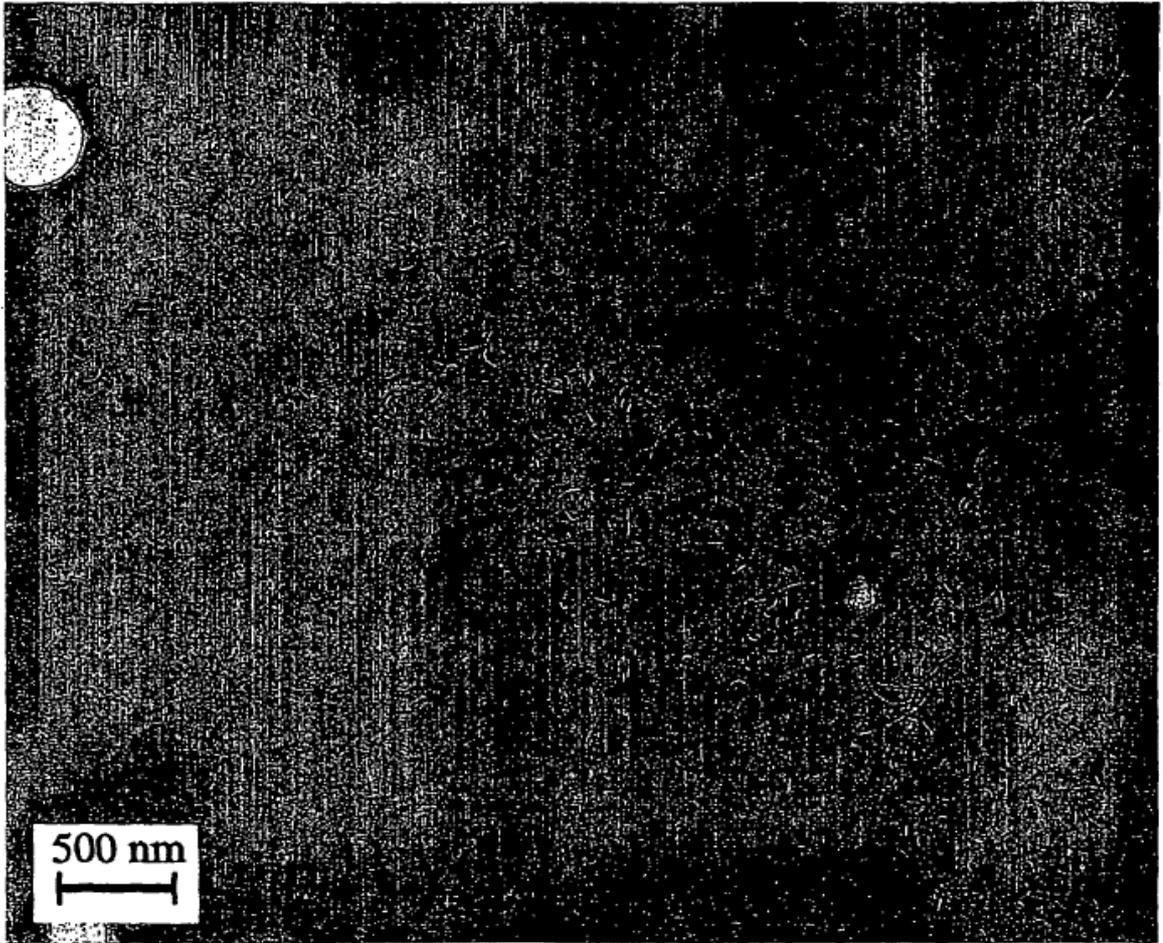


FIG. 8d

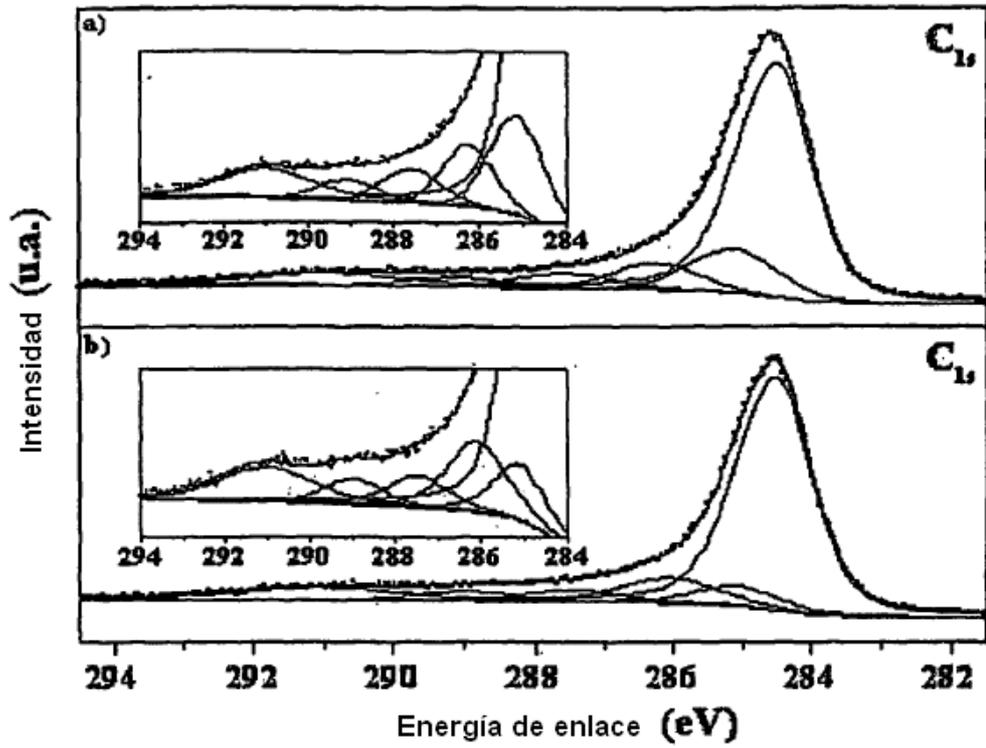


FIG. 9a - 9b

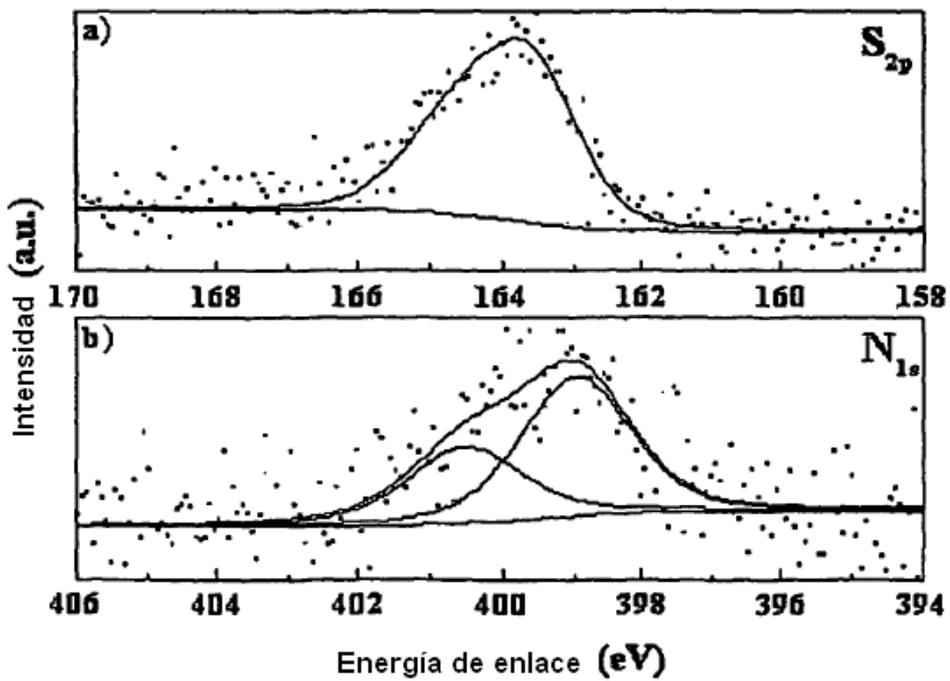


FIG. 10a - 10b