

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 099**

51 Int. Cl.:  
**D01F 9/127** (2006.01)  
**C01B 31/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07009540 .1**  
96 Fecha de presentación: **11.05.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1990449**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2008**

54 Título: **Nanofibras de carbono y procedimiento para obtener dichas nanofibras**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.11.2012**

73 Titular/es:  
**GRUPO ANTOLÍN-INGENIERÍA, S.A. (100.0%)**  
**CARRETERA MADRID-IRÚN, KM. 244,8**  
**09007 BURGOS, ES**

72 Inventor/es:  
**GONZALES MORAL, JOSÉ LUIS;**  
**VERA AGULLO, JOSÉ;**  
**MERINO SANCHEZ, CÉSAR y**  
**GULLON, IGNACIO MARTIN**

74 Agente/Representante:  
**CAPITAN GARCÍA, Nuria**

ES 2 390 099 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Nanofibras de carbono y procedimiento para obtener dichas nanofibras

**Objeto de la invención**

5 El objeto de la presente invención son nanofibras de carbono que presentan propiedades físicas mejoradas que permiten su uso en amplio abanico de aplicaciones así como en sectores en los que el uso de nanofibras de carbono obtenidas usando otros procedimientos es menos eficaz.

10 Las nanofibras de carbono se definen principalmente mediante propiedades macroscópicas que caracterizan su actuación. La propiedad más relevante es el volumen específico de mesoporos, que está relacionado con la configuración estructural determinada por filamentos gráfiticos huecos con un diámetro interno grande y por una capacidad de adsorción de gas elevada.

15 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para obtener dichas nanofibras de carbono desarrollado con el fin de posibilitar la producción en masa para aplicaciones industriales y con propiedades tales como un área superficial específica alta y un grado de grafitización alto, obtenidos sin requerir ningún postratamiento de las nanofibras de carbono. Estas propiedades mejoradas demuestran la alta calidad de las nanofibras de carbono obtenidas de este modo.

20 El procedimiento para obtener las nanofibras de carbono se caracteriza por el uso de un catalizador metálico específico y unos parámetros de producción que permiten establecer unas condiciones de fase binaria en dicho catalizador que, en combinación con la composición química de la atmósfera del horno y las condiciones fluidodinámicas verificadas dentro del horno de producción, proporcionan un crecimiento de las nanofibras de carbono más rápido que los de los procesos de producción estándar conocidos para nanofibras de carbono, dando como resultado una calidad más elevada de las nanofibras de carbono.

25 Esta calidad más elevada de las nanofibras de carbono obtenidas de este modo se refleja en su superficie, en la que la acumulación carbono amorfo de origen pirolítico es insignificante, en contraste con otras nanofibras de carbono del estado de la técnica. En consecuencia, el área superficial específica es más grande, el grado de grafitización es más elevado y el volumen específico de mesoporos también es más grande. Por lo tanto, se observa que su capacidad de adsorción de gases, debido al volumen de mesoporos, es considerablemente superior a la proporcionada por otras nanofibras de carbono.

**Antecedentes de la invención**

30 Las nanofibras de carbono son estructuras filamentosas gráficas formadas por su crecimiento a partir de la descomposición catalítica de un hidrocarburo en fase gaseosa. Este crecimiento está determinado por las condiciones de reacción cinéticas y termodinámicas, la composición del gas materia prima en condiciones de temperatura elevada y la naturaleza del catalizador metálico usado.

35 Los diversos procedimientos de fabricación de nanofibras de carbono pueden clasificarse en dos grupos principales dependiendo de si el catalizador usado es un sustrato fijo o si es un catalizador flotante. También están determinados por las diferentes condiciones de reacción y la composición de la atmósfera de trabajo, que establecen diferentes intervalos a los parámetros asociados a cada uno.

El proceso de producción usado para fabricar las nanofibras de carbono es crucial desde un punto de vista industrial, ya que las diferentes condiciones válidas para obtener nanofibras de carbono en el laboratorio pueden no ser fiables desde un punto de vista industrial debido a la capacidad de fabricación limitada.

40 En el caso de la técnica del catalizador flotante, la reacción tiene lugar en un volumen específico sin que la partícula catalítica metálica se deposite sobre ninguna superficie de sustrato, ya que se introduce en el reactor de forma continua suspendida en el flujo de gas reactivo. La ventaja de esta técnica es que no hay necesidad de separar más tarde las nanofibras producidas del sustrato. De este modo, ya que el suministro de reactivos al horno de proceso y la recogida de los productos obtenidos es en continuo, el proceso para producir nanofibras de carbono usando la técnica del catalizador flotante es directamente aplicable en industria, a diferencia de los procesos de producción de nanofibras de carbono basados en técnicas en las que las partículas catalíticas se depositan sobre un sustrato que se introduce subsiguientemente en el horno de proceso para activar la formación de las nanofibras de carbono y eventualmente se retiran para recoger estas nanofibras de carbono, separándolas del sustrato sobre el que han crecido.

50 Las nanofibras de carbono de la presente invención se forman a partir de partículas catalíticas metálicas suspendidas en el flujo de gas del horno de proceso, formando estructuras fibrilares gráficas nanométricas.

Los filamentos gráfiticos de las nanofibras continúan creciendo hasta que las partículas catalíticas se envenenan o se sobresaturan con carbono. Después de que el filamento gráfitico haya crecido, tendría lugar un proceso de

aumento del grosor del filamento que implica la deposición de carbono pirolítico sobre la superficie de la nanofibra de carbono que presenta un orden estructural inferior al carbono grafitico catalítico.

5 En adelante en el presente documento, dicho carbono pirolítico se identificará como carbono amorfo. El carbono amorfo tiene efectos negativos sobre la actividad superficial de la nanofibra, tal como se comentará más adelante, y, por lo tanto, también tiene efectos negativos sobre sus posibles aplicaciones.

Existen estudios, tales como los realizados por Oberlin [Oberlin A. y col., Journal of Crystal Growth 32, 335 (1976)] que analizan el crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas por técnicas de microscopía electrónica de transmisión.

10 Sobre la base de estos estudios, Oberlin propuso un modelo de crecimiento de nanofibras o nanofilamentos de carbono basado en la difusión de carbono alrededor de la superficie de las partículas catalíticas hasta que la superficie de estas partículas esté saturada o envenenada por exceso de carbono.

15 Oberlin también explico que la deposición de carbono amorfo por medio de la descomposición pirolítica térmica es el proceso responsable del aumento de grosor de los filamentos grafiticos crecidos previamente a partir del catalizador metálico y que dicho proceso pirolítico tiene lugar siempre que la temperatura del horno de proceso sea lo suficientemente alta y el tiempo de residencia de las nanofibras de carbono en el horno de proceso sea lo suficientemente prolongado. Por lo tanto, después de concluir proceso de crecimiento de filamentos de carbono catalítico debido al envenenamiento o la saturación con carbono de la partícula catalítica, el filamento continúa aumentando su grosor si permanece expuesto a las condiciones de pirólisis durante un periodo prolongado.

20 El proceso de aumento de grosor de nanofibras de carbono debido a la deposición de carbono amorfo de origen pirolítico es muy difícil de evitar, debido al hecho de que la deposición de carbono amorfo pirolítico sobre la superficie de las nanofibras de carbono tiene lugar muy rápidamente en condiciones de producción en un sistema de catalizador flotante. De este modo, sólo en el caso de un tiempo de residencia muy reducido de la atmósfera de horno gaseosa que transporta a lo largo del horno las partículas catalíticas y las nanofibras de carbono producidas en el proceso, es posible evitar la deposición de carbono amorfo pirolítico sobre la superficie de las nanofibras de carbono, evitando de este modo la pérdida de calidad y propiedades de las nanofibras de carbono, que da como resultado un grado de grafitización más reducido, valores de área superficial específica inferiores y un volumen específico de mesoporos más reducido.

30 Considerando la estructura del filamentos grafiticos de nanofibras de carbono de origen catalítico, se han identificado varios modelos de configuración para describir su estructura grafitica basados en las diferentes formas de crecimiento posibles dependiendo de las partículas catalíticas metálicas y de las condiciones de reacción. En algunos casos, las nanofibras de carbono son sólidas y se configuran superponiendo placas planas apiladas grafiticas (conocida como una estructura de plaquetas) y otras veces sus estructuras son más complejas, presentando la estructura de espina de pescado bien conocida. En el caso de planos grafiticos no apilados, es posible diferenciar una estructura bien hueca o bien sólida compuesta por los planos en forma de lazos superpuestos a lo largo del eje de las nanofibras de carbono (conocida como estructura en lazo). Finalmente, existe otra estructura posible en forma de conos truncados apilados (estructura de copas apiladas).

40 La estructura de nanofibras de carbono presenta frecuentemente el modelo de una de estas configuraciones, aunque en la mayor parte de los casos es difícil determinar con precisión la estructura real debido a las limitaciones de la inspección y de los instrumentos de análisis. Por ello, cuando nos referimos a "presenta el modelo", se entiende que corresponde de forma razonable a una de las estructuras mencionadas.

Las figuras 3 y 4 son imágenes de microscopía electrónica de transmisión de una nanofibra de carbono según la invención que muestran el extremo de una nanofibra de carbono en la que su lazo espiral está parcialmente desenrollado mostrando una estructura periódicamente retorcida. Estas figuras se usarán en la descripción detallada de la invención.

45 En nuestro caso es no sólo un modelo, ya que los experimentos realizados confirman la estructura de la nanofibra, tal como muestran las imágenes de las figuras 3 y 4 claramente.

No existe ninguna duda de que la estructura de las nanofibras de carbono determina sus propiedades físicas a un nivel macroscópico cuando se usan en aplicaciones industriales.

50 Por ejemplo, estructuras que constan de planos desagrupados darían como resultado una conductividad eléctrica más reducida del filamento que en estructuras cuyos planos grafiticos son continuos a lo largo del eje de la fibra proporcionando una conductividad alta.

55 Un argumento similar se aplica al área superficial específica de las nanofibras de carbono. Los bordes libres de los planos grafiticos basales formados durante el crecimiento del filamento son importantes en la totalidad de estas propiedades de las nanofibras de carbono. Estos bordes libres aumentan el área superficial específica de las nanofibras de carbono y, en consecuencia, favorecen la adsorción de gases e interaccionan con otras sustancias para formar enlaces químicos.

- Si la estructura externa de la nanofibra de carbono, y más específicamente los bordes libres de los planos basales, está cubierta por carbono amorfo pirolítico, entonces ésta forma una barrera de pasivación que impide la actividad química de las nanofibras de carbono, reduciendo su capacidad de interactuar con otras sustancias o moléculas y reduciendo el área superficial específica final. En este caso, la fibra tendrá una calidad más pobre y menos aplicaciones.
- De forma similar, una presencia superior de carbono amorfo pirolítico en las nanofibras de carbono implica un grado de grafitización reducido, que está relacionado íntimamente con sus propiedades físicas tales como conductividades térmicas y eléctricas; en resumen, afecta a la calidad final de las nanofibras de carbono y a sus posibles aplicaciones.
- El documento de patente de Estados Unidos 5024818 es conocido por describir un procedimiento para la producción de nanofibras de carbono a partir de compuestos carbonáceos. En este documento de patente se especifica que se usa Fe como catalizador. El horno descrito en este documento de patente es un horno de proceso de catálisis flotante.
- Sobre la base de los datos suministrados por este documento de patente, puede deducirse que el horno opera de 1100 °C a 1150 °C (aproximadamente a 1140 °C), y que usa una mezcla de compuestos de Fe y compuestos de S con una relación molar 1/1.
- De forma similar, también puede deducirse que el tiempo de residencia de los reactivos gaseosos en las condiciones de proceso dentro del horno descritas en este documento de patente es aproximadamente de 30 s, con una velocidad de estos gases de 0,011 m/s a 0,033 m/s.
- La velocidad de la corriente gaseosa dentro del horno es importante desde un punto de vista de la producción. La velocidad de la corriente gaseosa dentro del horno está directamente relacionada con la relación  $[L_0]/[t_0]$ , en la que  $[L_0]$  es la longitud característica del horno y  $[t_0]$  es el tiempo de residencia característico de la mezcla gaseosa en el horno.
- La capacidad de producción se determina por la  $[L_0]$  del horno de proceso, por la velocidad de la corriente gaseosa y por el tiempo de residencia  $[t_0]$  necesario. Cuanto más grande sea la  $[L_0]$  del horno, mayor la velocidad de la corriente gaseosa y más reducido el tiempo de residencia  $[t_0]$ , mayor será la capacidad de producción del proceso en horno.
- El tiempo de residencia  $[t_0]$  mínimo necesario se determina por el tiempo requerido para la nucleación y el crecimiento de las nanofibras de carbono. La longitud del horno característica  $[L_0]$  está limitada principalmente por las limitaciones de construcción derivadas de las características limitadas de los materiales disponibles actualmente para la fabricación de este tipo de hornos.
- La necesidad de una  $[L_0]$  alta conducirá a un tamaño superior del horno que pueda hacer su construcción fiable. Las técnicas actuales para fabricar esta clase de hornos no permiten exceder un determinado tamaño del horno.
- Éstas son las limitaciones físicas principales, de modo que es de interés actuar sobre el tiempo de residencia  $[t_0]$  requerido para la nucleación y el crecimiento de la nanofibra de carbono permitiendo este modo aumentar la velocidad de circulación promedio dentro del horno y, por lo tanto, aumentando la capacidad de producción del horno consecuentemente.
- No obstante, la velocidad de circulación no puede aumentarse arbitrariamente. El documento de patente de Estados Unidos 5024818 mencionado anteriormente establece un límite de velocidad de la corriente gaseosa que porta las partículas de catalizador de Fe para evitar regímenes turbulentos, ya que de otro modo las fluctuaciones resultantes de la vorticidad evitarán un crecimiento estable. Este documento de patente establece para una de las realizaciones preferentes una velocidad de circulación de 0,033 m/s.
- El objeto de este documento de patente es determinar las condiciones del proceso de reacción en las que la velocidad de corriente promedio exceda incluso en varios órdenes de magnitud las velocidades usadas en el documento de patente de Estados Unidos 5024818, obteniendo, en consecuencia, una capacidad de producción muy superior y, por lo tanto, aumentando significativamente su aplicabilidad industrial. El documento WO02/30816 divulga nanotubos de carbono fullereno que tienen una pared cilíndrica que comprenden una capa doble de átomos de carbono en los que cada una de las paredes es un cilindro, y procedimientos para la producción y aplicación de los mismos. IYUKE y col.: "Morphological study of carbon nanotubes synthesised by FCCVD" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NUEVA YORK, ESTADOS UNIDOS, vol. 84, N° 1-3, 15 de septiembre de 2005 (2005-09-15), páginas 338-342, XP005052545 ISSN: 1387-1811 divulga algunos estudios sobre la capacidad de adsorción de nanotubos de carbono. ZUOJIANG L y col.: "Nitrogen adsorption characterization of aligned multiwall carbon nanotubes and their acid modification" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NUEVA YORK, NY, ESTADOS UNIDOS, vol. 277, N° 1. Septiembre de 2004 (2004-09), páginas 35-42, XP002456888 ISSN: 0021-9797 divulga un estudio de adsorción de nitrógeno en nanotubos de carbono de múltiples paredes. El documento US2005163697 divulga un procedimiento para abrir nanotubos de carbono que consta de dos etapas de oxidación. El documento EP1787955 divulga una estructura

masiva de nanotubos de carbono de capa única alineados que comprende una pluralidad de nanotubos de carbono de capa único alienados ensamblados.

5 Por lo tanto, el objeto del presente documento de patente es las nanofibras de carbono obtenidas con una estructura particular tal como divulga la parte caracterizadora de la reivindicación 1, con propiedades mejoradas, particularmente su área superficial específica, su grado de grafitización y su volumen específico de mesoporos, mejorando de este modo su capacidad de adsorción de gases, sus propiedades físicas y finalmente su calidad general, permitiendo una aplicabilidad industrial amplia.

### Descripción de la invención

10 Las nanofibras de carbono objeto de la invención presentan una estructura hueca con una sección transversal circular. Está formada por planos gráficos dispuestos en forma de lazos superpuestos espiralmente a lo largo del eje de las nanofibras de carbono, asegurando de este modo su continuidad, de tal modo que entre sus propiedades dignas de mención están sus altas conductividades eléctrica y térmica. Esta estructura se mostrará en los dibujos y las imágenes de microscopía electrónica de la descripción detallada de la invención.

15 La superficie de las nanofibras de carbono presenta dos familias de bordes libres capaces de formar enlaces con otras sustancias: los orientados hacia el exterior de las nanofibras y los orientados hacia el canal cilíndrico interno de las nanofibras de carbono.

20 Aunque la mayor parte de las nanofibras de carbono obtenidas mediante el proceso de fabricación de la invención presentan una estructura correspondiente a un modelo de lazo superpuesto espiralmente, se debe indicar que otra clase de estructuras también está presente como una parte más pequeña del producto final, tal como nanofibras de carbono en plaquetas o nanotubos de carbono.

25 La presencia de carbono amorfo pirolítico sobre la superficie exterior de las nanofibras de carbono que cubre al menos parte de los bordes libres de los lazos gráficos mencionados anteriormente, en los sucesivos bordes de plano libres, reduce la capacidad de las nanofibras de carbono para interactuar con otros compuestos químicos. Por lo tanto, una de las ventajas de las nanofibras de carbono de la invención es un área superficial específica mayor debido a la ausencia de carbono amorfo pirolítico usando el procedimiento de la invención.

Se han usado las técnicas de dispersión más importantes como herramienta dominante para estudiar la estructura por defecto de todos los tipos de fibras y filamentos de carbono. Muchos carbonos tienen un desorden entre las dos situaciones teóricas extremas, grafito cristalino sencillo y carbono turbostrático. Este desorden se conoce generalmente como desorden turbostrático y tiene una relación inversamente lineal con el grado de grafitización.

30 Se han realizado muchos intentos de cuantificar el grado de grafitización. El enfoque más simple es usar un índice de grafitización  $G_p$  empírico, que depende linealmente de la separación interplanal  $d_{002}$ , que se obtienen de la reflexión (002) del ensayo de difracción de rayos X [Maire, J. y Mering, J., 1958, Proc. First Conference of the Society of Chemical Ind. Conf. on Carbon and Graphite (Londres), 204 ] usando la relación entre  $d_{002}$  y  $G_p$ :  $G_p = [(0,344 - d_{002}) / (0,344 - 0,3354)] \cdot 100$

$$35 \quad G_p = [(0,344 - d_{002}) / (0,344 - 0,3354)] \cdot 100.$$

Con respecto a los bordes de plano libres orientados hacia el canal interno de la nanofibra de carbono, éstos pueden tener una capacidad mayor o menor de adsorción de sustancias gaseosas.

El primer objeto de la invención es una nanofibra de carbono con capacidad de adsorción de gases sustancialmente superior a la observada en la técnica anterior.

40 Los bordes de plano libres orientados hacia el canal interno de las nanofibra de carbono contribuyen a la capacidad de adsorción de gases. El carbono amorfo pirolítico no contribuye a la formación de planos gráficos. Por lo tanto, una proporción superior de dicho carbono amorfo reduce el número de bordes libres de plano activos formados por unidad de masa y, en consecuencia, la capacidad de adsorción de gases del producto obtenido.

45 La adsorción de gases de nanofibras de carbono se determina principalmente por la capacidad para retener átomos, iones o moléculas gaseosos dependiendo principalmente de la afinidad química de los bordes libres de plano gráficos hacia los mismos, en las superficies tanto interior como exterior de la nanofibra de carbono. La adsorción de gases se potencia en la superficie interna de las nanofibras de carbono debido a los efectos de capilaridad resultantes de las dimensiones del diámetro del canal interior. Por esta razón, los bordes libres de plano internos contribuyen más a la capacidad de adsorción de gases de las nanofibras de carbono que los exteriores.

50 El diámetro interno del canal hueco de las nanofibras de carbono objeto de la invención se encuentra en el intervalo de 2 nm a 50 nm. Este intervalo corresponde a una clase específica de poros denominados mesoporos por la IUPAC (Unión internacional de química pura y aplicada). De este modo, puede decirse que la capacidad de adsorción de

gases resultante de las nanofibras de carbono principalmente se debe principalmente a la presencia de mesoporos en su estructura.

5 Este hecho está corroborado por en ensayo de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de las nanofibras de carbono sin ningún tratamiento de activación. Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  correspondientes obtenidas muestran una curva de ciclo de histéresis cuyo límite inferior corresponde a los valores de presión relativa  $P/P_0$  (siendo  $P_0$  la presión de saturación de  $N_2$ ) de aproximadamente 0,4 y siempre inferior a 0,65, correspondiendo el intervalo  $P/P_0$  cubierto por este ciclo de histéresis al efecto de la presencia de mesoporos. El volumen de mesoporos específico correspondiente de las nanofibras de carbono es significativamente superior al encontrado en las nanofibras de carbono conocidas en la técnica anterior.

10 La capacidad de adsorción de gases de la superficie de nanofibras de carbono depende de la presencia de mesoporos y del volumen específico total de mesoporos.

15 Un segundo aspecto de la presente invención consiste en un procedimiento para obtener nanofibras de carbono a partir de una corriente de gas carbónico enriquecida y un catalizador metálico flotante, con una capacidad de producción alta debido a la alta velocidad de circulación de la corriente gaseosa en el horno de producción de nanofibras de carbono, así como propiedades mejoradas de las nanofibras de carbono obtenidas con este proceso.

El procedimiento de fabricación implica el uso de un horno de proceso para generar nanofibras de carbono a partir de la corriente de la mezcla gaseosa que circula a través del mismo, con partículas de catalizador metálico flotante, que causa la nucleación y el crecimiento subsiguiente de nanofibras de carbono.

20 El factor principal que permite una velocidad de nucleación alta y un crecimiento rápido de las nanofibras de carbono es el uso de una combinación adecuada de partículas catalíticas metálicas y una corriente de gases con propiedades específicas.

La presente invención usa partículas metálicas de níquel que, a la temperatura del horno de proceso, combinadas con el azufre presentan en la atmósfera gaseosa del horno para obtener en estas condiciones una fase binaria en la partícula catalítica, una fase de Ni sólida y una fase de NiS líquida.

25 En estas condiciones, a la temperatura del horno de proceso, la partícula catalítica experimenta una fusión parcial de tal modo que la partícula queda compuesta por dos fases, diferenciando en la particular catalítica un núcleo de Ni que permanece sólido a lo largo de todo el proceso y una parte de NiS debida a la presencia de azufre en los gases implicados en el proceso que a la temperatura de proceso se fundirá debido a que el punto de fusión de NiS es inferior a la temperatura de trabajo, pudiendo así fluir alrededor del núcleo de Ni sólido.

30 Como alternativa también es posible suministrar al horno de proceso azufre usado para generar la partícula catalítica como componente de un compuesto químico añadido a la corriente de proceso gaseosa.

La fase de NiS líquida permite la deformación de la partícula catalítica cuando la transporta la corriente gaseosa, adoptando una forma alargada o de lágrima en las condiciones de reacción que permiten una nucleación y un crecimiento de las nanofibras de carbono más rápidas.

35 La adición de las partículas catalíticas a la corriente de proceso gaseosa en el horno cuando la velocidad de la corriente gaseosa es lo suficientemente elevada puede generar su alargamiento debido a la deformación de la fase NiS líquida de cada uno de las mismas obteniéndose condiciones de crecimiento de nanofibras de carbono óptimas.

40 Existen dos razones principales para que la presencia de una combinación de Ni y S sea necesaria: primero, porque se ha demostrado que el níquel es más activo que el hierro en la nucleación y el crecimiento de nanofibras de carbono; segundo, porque las propiedades físicas de NiS permiten que se funda a la temperatura de proceso.

El uso combinado de una mezcla de Ni y NiS como catalizador es la razón principal para la producción mejorada de nanofibras de carbono con una productividad superior y con una mayor calidad de nanofibras de carbono, es decir, con un área superficial específica y un grado de grafitización elevados.

45 Esta velocidad de nucleación y crecimiento de nanofibras de carbono superior permite el uso de velocidades de proceso de corriente de gas superiores que pueden incluso encontrarse en régimen turbulento sin perjudicar la calidad final de las nanofibras de carbono.

50 La formación de carbono amorfo de origen pirolítico está favorecida por tiempos de residencia más prolongados en el horno de proceso a la temperatura de trabajo. Parte de la calidad mejorada de las nanofibras de carbono obtenidas mediante el procedimiento de la invención se debe al tiempo de residencia más corto necesario para la nucleación y crecimiento de nanofibras de carbono y, en consecuencia, la formación y deposición de carbono amorfo de origen pirolítico sobre la superficie exterior de la nanofibras se reduce considerablemente.

Puede establecerse que los elementos esenciales del segundo aspecto de la invención son un procedimiento para obtener nanofibras de carbono en un horno a partir de la descomposición catalítica de un hidrocarburo en fase vapor usando un catalizador flotante, mediante el crecimiento del filamento granítico, en el que: La particular catalítica

comprende dos fases, una primera fase sólida de níquel metálico y una segunda fase sólida de un compuesto de sulfuro de níquel en estado líquido durante el crecimiento del filamento granítico, y La partícula catalítica es transportada por la corriente gaseosa al interior del horno de proceso.

### Descripción de las figuras

- 5 La presente memoria descriptiva se completa con una serie de figuras que ilustra un ejemplo preferente y no limita la invención de ningún modo.

10 La figura 1 muestra el modo que describe la estructura de una nanofibras de carbono en diversos estadios de crecimiento. Existe un primer estadio cuando la partícula catalítica está compuesta por dos fases, una fase de níquel sólida y una fase de sulfuro de níquel fundida. Se muestra un segundo estadio en el que la formación de los lazos superpuestos espiralmente a lo largo del eje de las nanofibras de carbono debido a la desorción de carbono suministrado por la corriente gaseosa está representada por las flechas gruesas. El tercer estadio mostrado corresponde al crecimiento posterior del filamento grafitico.

15 La figura 2 muestra un gráfico que compara las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> correspondientes a dos muestras de nanofibras de carbono, una primera muestra correspondiente a las nanofibras de carbono objeto de la presente invención y una segunda muestra correspondiente a nanofibras de carbono de la técnica anterior citadas en la presente memoria descriptiva. El extremo inferior del ciclo de histéresis dentro de la isoterma correspondiente a las nanofibras de carbono de la invención está etiquetado como (I); el extremo inferior del ciclo de histéresis dentro de la isoterma correspondiente a las nanofibras de carbono de la técnica anterior mencionadas está etiquetada como (II).

20 Las figuras 3 y 4 son imágenes de microscopía electrónica de transmisión de una nanofibra de carbono según una realización de la invención que muestran el extremo de una nanofibra de carbono en la que su lazo espiral está parcialmente desenrollado mostrando una estructura periódicamente retorcida.

### Descripción detallada de la invención

25 Para caracterizar las nanofibras de carbono según el primer aspecto de la invención, se han llevado a cabo experimentos de laboratorio que muestran sus propiedades principales. Las nanofibras de carbono obtenidas por el procedimiento de la misma invención presentan propiedades físicas mejoradas que permiten su uso en un amplio abanico de aplicaciones así como en sectores en los que el uso de nanofibras de carbono obtenidas usando otros procedimientos es menos eficaz.

30 Debido al amplio intervalo de valores de las características de las nanofibras de carbono obtenidas a partir del proceso del catalizador flotante, las propiedades de las nanofibras de carbono obtenidas deben estudiarse estadísticamente. Las características de un filamento grafitico individual cualquiera no representan las propiedades generales del material. Por lo tanto, para evaluar las propiedades de las nanofibras de carbono es necesario el uso de técnicas de caracterización aplicadas a muestras lo suficientemente grandes para ser representativas del material. Por esta razón, la caracterización de las nanofibras de carbono de la invención está basada principalmente en la medida de sus propiedades específicas como el área superficial específica, el volumen de mesoporos específico y el grado de grafitización.

El volumen de mesoporos específico se determina a partir de la isoterma resultante del experimento de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

40 En este experimento, debido a las diferencias entre los procesos de adsorción y de desorción de N<sub>2</sub> resultantes de la presencia de mesoporos en las nanofibras de carbono, se registran dos curvas isotermas diferentes, una primera isoterma correspondiente al proceso de adsorción de N<sub>2</sub> y una segunda correspondiente al proceso de desorción de N<sub>2</sub>, que determinan ambas un ciclo de histéresis, siendo la superficie encerrada en la curva de histéresis directamente proporcional al volumen específico de mesoporos.

45 El procedimiento de medición somete una cantidad de nanofibras de carbono suficientemente representativa a una temperatura constante en una atmósfera controlada compuesta del gas que se va a adsorber y desorber, que en este caso son una temperatura de 77 K y N<sub>2</sub> puro el gas que se va usar.

50 La atmósfera de N<sub>2</sub> puro se somete a un ciclo de aumento-disminución de la presión en condiciones isotérmicas que inducen, en consecuencia, un proceso de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en la muestra de nanofibras de carbono. Las condiciones de ensayo para llevar a cabo el experimento están definidas por la norma DIN 66131:1993 que se considera para los ciclos tanto de aumento como de disminución de la presión. El experimento se ha llevado a cabo según las recomendaciones de la IUPAC [ Pure & Appl. Chem., Vol 57, N° 4, páginas 603-619, 1985 ] con el fin de cuantificar la porosidad y el área superficial específica. En particular, la norma DIN 66131:1993 se usó para evaluar el área superficial específica.

55 Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> forman un ciclo de histéresis cerrado cuyo área encerrada es proporcional al volumen específico de mesoporos. Estas curvas están representadas en la figura 2, obtenidas de dos

muestras, una de las mismas correspondiente a la muestra de nanofibras de carbono de la invención y la otra muestra correspondiente a las nanofibras de carbono de la técnica anterior.

5 Es muy relevante para determinar el punto al cual la presión relativa  $P/P_0$  de isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  comienza a divergir. Cuanto más inferior sea este punto, más grande será el área encerrada por el ciclo de histéresis y, en consecuencia, mayor será la capacidad de adsorción. De este modo es posible determinar valores para el punto de ciclo de histéresis inferior de  $P/P_0$  de menos de 0,65 que caracterizan las nanofibras de carbono de la presente invención. Además, las nanofibras de carbono obtenidas según el procedimiento de la presente invención pueden alcanzar incluso valores para el punto de ciclo de histéresis inferior de  $P/P_0$  de aproximadamente 0,4.

10 Aplicando esta técnica experimental a las nanofibras de carbono de la presente invención y a las nanofibras de carbono obtenidas según el procedimiento descrito en el documento de patente de Estados Unidos 5024818, se obtienen los siguientes valores de volumen de mesoporos específico:

0,18  $cm^3/g$  para las nanofibras de carbono obtenidas según la presente invención:

15 0,04 $cm^3/g$  las nanofibras de carbono obtenidas según el procedimiento descrito en el documento de patente de Estados Unidos 5848509:

Por lo tanto, la diferencia del volumen específico de mesoporos de las dos nanofibras de carbono puede ser incluso mayor del 450 %.

20 El valor más inferior encontrado para el volumen específico de mesoporos para las nanofibras de carbono objeto de la presente invención es 0,08  $cm^3/g$ . Todas las mediciones corresponden a condiciones isotérmicas a 77 K y sin ningún tratamiento de la superficie de las nanofibras de carbono que pueda modificar la actividad superficial del filamento grafitico.

La figura 2 muestra las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ . El ciclo de histéresis más grande corresponde a las nanofibras de carbono de la presente invención y el más pequeño corresponde a las nanofibras de carbono obtenidas mediante el procedimiento descrito en el documento de patente de Estados Unidos 5846509.

25 El área superficial específica y el grado de grafitización también se han medido obteniendo valores más elevados de ambas propiedades para las nanofibras de carbono de la presente invención que para las nanofibras de carbono producidas usando el procedimiento descrito en el documento de patente de Estados Unidos 5846509 de la técnica anterior.

30 Con respecto a los valores medidos para las nanofibras de carbono de la presente invención, el área superficial específica se encontró que era siempre superior a 100  $m^2/g$ , mientras que las nanofibras de carbono de la técnica anterior no excedían un área superficial específica de 50  $m^2/g$ . Más específicamente, las nanofibras de carbono de la presente invención presentan valores del área superficial específica de 130 a 200  $m^2/g$ .

35 Con respecto al grado de grafitización, cuantificado mediante el índice de grafitización, los valores obtenidos para las nanofibras de carbono de la presente invención se encontró que era superior al 40 %, mientras que las nanofibras descritas en el documento de patente de Estados Unidos 5846509 presentaban valores de entre el 30 % y el 40 %. Más específicamente, las nanofibras de carbono de la presente invención presentan valores del índice de grafitización del 50 % al 75 %.

40 La estructura de las nanofibras de carbono de la presente invención es un filamento grafitico que es esencialmente cilíndrico y hueco, identificado por microscopía electrónica de transmisión que su sección transversal longitudinal muestra planos grafiticos oblicuos al eje longitudinal del filamento.

Estos planos oblicuos observados en la sección transversal corresponden a los planos grafiticos basales que constituyen la estructura de lazo superpuesto helicoidal de las nanofibras de carbono en la que dichos planos están conectados, por lo tanto, uno a otro a lo largo el eje del filamento de carbono tal como muestran las figuras 3 y 4.

45 Debido a que la formación insignificante de carbono pirolítico amorfo no puede cubrir el filamento de carbono grafitico en su mayor parte, los bordes de los planos grafiticos basales no están cubiertos por carbono pirolítico amorfo y, por lo tanto, la superficie resultante de las nanofibras de carbono de la presente invención mantiene una actividad química alta. Este es el porqué las nanofibras de carbono de la presente invención presentan un área superficial específica y un grado de grafitización muy superior a los observados para las nanofibras de carbono de la técnica anterior.

50 Otro factor que puede contribuir a un volumen específico más grande de mesoporos de las nanofibras de carbono es la precipitación de las partículas catalíticas desde las nanofibras de carbono, dejando el extremo de las nanofibras abierto y permitiendo el acceso de átomos, moléculas y iones gaseosos dentro del núcleo hueco del filamento grafitico. No obstante, las nanofibras de carbono con las partículas catalíticas unidas a sus extremos también se consideran parte de la invención.

El proceso para obtener las nanofibras de carbono de la invención usa un suministro de azufre en la corriente gaseosa introducida en el horno, siendo la temperatura del horno de entre 900 °C y 1250 °C, siendo el intervalo de temperatura preferente de 1100 °C a 1200 °C.

- 5 La relación molar azufre-níquel usada debe encontrarse en el intervalo de 0,5 a 5, estando preferentemente en el intervalo de 1,2 a 3. En estos intervalos y a la temperatura de horno específica las partículas catalíticas presentan una fase binaria compuesta por una fase de níquel metálico sólida y una fase de sulfuro de níquel fundida.

Para evitar la formación de carbono amorfo de origen pirolítico que pueda deteriorar las propiedades de las nanofibras de carbono obtenidas mediante el proceso de la presente invención, la velocidad de la corriente gaseosa dentro del horno debe ser de entre 0,1 m/s y 12 m/s, y preferentemente de entre 0,2 m/s y 1,5 m/s.

- 10 Estos intervalos de velocidades de circulación aseguran un tiempo de residencia de las nanofibras de carbono producidas en el horno que se encuentra en el intervalo de 1 s a 15 s, y preferentemente de 2 a 8 s.

Las figuras 3 y 4 corresponden a diferentes micrográficos electrónicos de transmisión del extremo de diferentes nanofibras de carbono obtenidas según el proceso de la presente invención en los que se muestra un extremo desprendido parcialmente desenrollado de los planos de lazos grafiticos superpuestos helicoidales de la nanofibra de carbono.

15

El extremo y la parte desprendida de la nanofibra de carbono se indican en las figuras. Los micrográficos muestran los planos de lazos grafiticos superpuestos helicoidales de la estructura hueca de la nanofibra de carbono aparentemente similares a, pero diferentes de, una estructura grafitica apilada en copa.

- 20 Según este micrográfico, el lazo está apilado cíclicamente siguiendo una generatriz helicoidal continua que está constituida por uno o más de un plano grafitico. En algunas vistas, mirando al punto al que la parte desprendida del lazo se estrecha es también posible observar la presencia de uno o varios planos grafiticos.

## REIVINDICACIONES

5 1. Nanofibras de carbono que presentan comportamiento de histéresis en el ensayo isotérmico de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K sin ningún tratamiento de activación de superficie previo de dichas nanofibras de carbono siendo el valor del punto inicial de histéresis inferior a 0,65 de la presión relativa de N<sub>2</sub> P/P<sub>0</sub>, siendo P<sub>0</sub> la presión de saturación de N<sub>2</sub>; estando definidas las condiciones del ensayo para llevar a cabo el experimento por la norma DIN 66131:1993 y según las recomendaciones de la IUPAC [Pure & Appl. Chem., Vol 57, N° 4, páginas 603-619, 1985], **caracterizadas porque** dichas nanofibras de carbono están formadas por filamentos grafiticos que presentan una estructura hueca constituida por planos basales grafiticos en forma de lazo o lazos helicoidal(es) superpuesto(s) enrollados a lo largo del eje de la nanofibra de carbono, en las que dichos planos basales grafiticos son continuos a lo largo del eje de la fibra.

2. Nanofibras de carbono según la reivindicación 1 **caracterizadas porque** tienen un volumen específico de mesoporos superior a 0,08 cm<sup>3</sup>/g obtenido a partir del área encerrada por la curva del ciclo de histéresis del ensayo isotérmico de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

15 3. Nanofibras de carbono según la reivindicación 1 **caracterizadas porque** el área superficial específica es superior a 100 m<sup>2</sup>/g evaluada según la norma DIN 66131:1993.

4. Nanofibras de carbono según la reivindicación 3 **caracterizadas porque** el área superficial específica se encuentra en el intervalo de 130 a 200 m<sup>2</sup>/g.

20 5. Nanofibras de carbono según la reivindicación 1 **caracterizadas porque** el índice de grafitización G<sub>p</sub> es superior al 40 % calculado a partir de d<sub>002</sub> obtenida a partir de la reflexión en el ensayo de difracción de rayos X y su relación con el G<sub>p</sub> es:

$$G_p = [ (0,344 - d_{002}) / (0,344 - 0,3354) ] \cdot 100.$$

6. Nanofibras de carbono según la reivindicación 5 **caracterizadas porque** el índice de grafitización G<sub>p</sub> se encuentra en el intervalo del 50 % al 75 %.

25 7. Nanofibras de carbono según la reivindicación 6 **caracterizadas porque** sus filamentos grafiticos mantienen su partícula catalítica unida al extremo.

8. Nanofibras de carbono según la reivindicación 1 **caracterizadas porque** los filamentos grafiticos tienen una estructura esencialmente cilíndrica hueca.

9. Nanofibras de carbono según la reivindicación 8 **caracterizadas porque** la sección transversal longitudinal de sus filamentos grafiticos presentan planos basales oblicuos al eje longitudinal del filamento.

30 10. Nanofibras de carbono según la reivindicación 8 **caracterizadas porque** los bordes de los planos basales oblicuos son bordes libres.

11. Nanofibras de carbono según la reivindicación 1 **caracterizadas porque** al menos un lazo comprende varios planos basales grafiticos.

35 12. Nanofibras de carbono según la reivindicación 1 **caracterizadas porque** al menos un lazo comprende un único plano basal grafitico.

13. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono en un horno a partir de la descomposición catalítica de un hidrocarburo en fase vapor usando un catalizador flotante, mediante el crecimiento del filamento grafitico, en el que:

- La partícula catalítica comprende dos fases, una primera fase sólida de níquel metálico y una segunda fase de un compuesto de sulfuro de níquel en estado líquido durante el crecimiento del filamento grafitico; y
- 40 • La partícula catalítica es transportada por la corriente gaseosa dentro del horno de proceso, **caracterizado porque** la relación molar de azufre-níquel se encuentra en el intervalo de 0,5 a 5.

14. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono según la reivindicación 13 **caracterizado porque** el azufre contenido en el sulfuro de níquel de la partícula catalítica se suministra a la atmósfera de la corriente gaseosa del horno.

45 15. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono según la reivindicación 13 **caracterizado porque** la partícula catalítica se genera dentro del horno a partir de un compuesto químico que incluye azufre en su composición químico.

16. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono según la reivindicación 13 **caracterizado porque** la temperatura del proceso se encuentra en el intervalo de 900 °C a 1250 °C.

17. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono según la reivindicación 16 **caracterizado porque** la temperatura del proceso se encuentra en el intervalo de 1100 °C a 1200 °C.
18. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono según la reivindicación 13 **caracterizado porque** la relación molar azufre-níquel se encuentra en el intervalo de 1,2 a 3.
- 5 19. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono según la reivindicación 13 **caracterizado porque** la velocidad de circulación de la corriente gaseosa en el horno es de 0,1 a 12 m/s.
20. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono según la reivindicación 19 **caracterizado porque** la velocidad de circulación de la corriente gaseosa en el horno es de 0,2 a 1,5 m/s.
- 10 21. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono según la reivindicación 13 **caracterizado porque** el tiempo de residencia de la corriente gaseosa en el horno de proceso es de 1 a 15 s.
22. Procedimiento para obtener nanofibras de carbono según la reivindicación 21 **caracterizado porque** el tiempo de residencia de la corriente gaseosa en el horno de proceso es de 2 a 8 s.

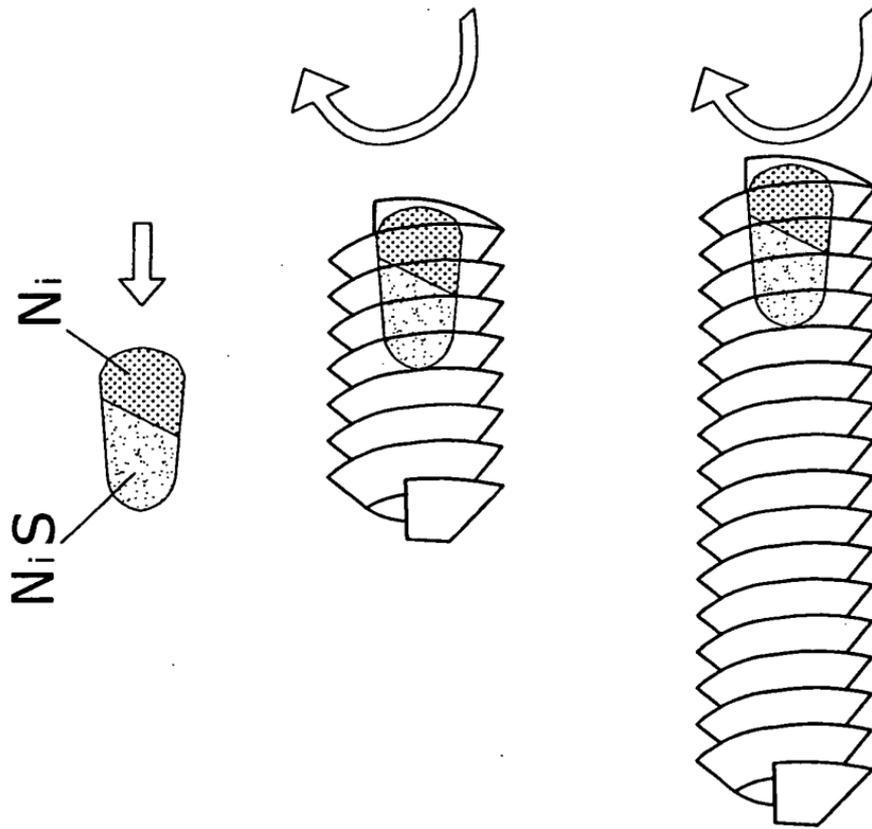


FIG.1

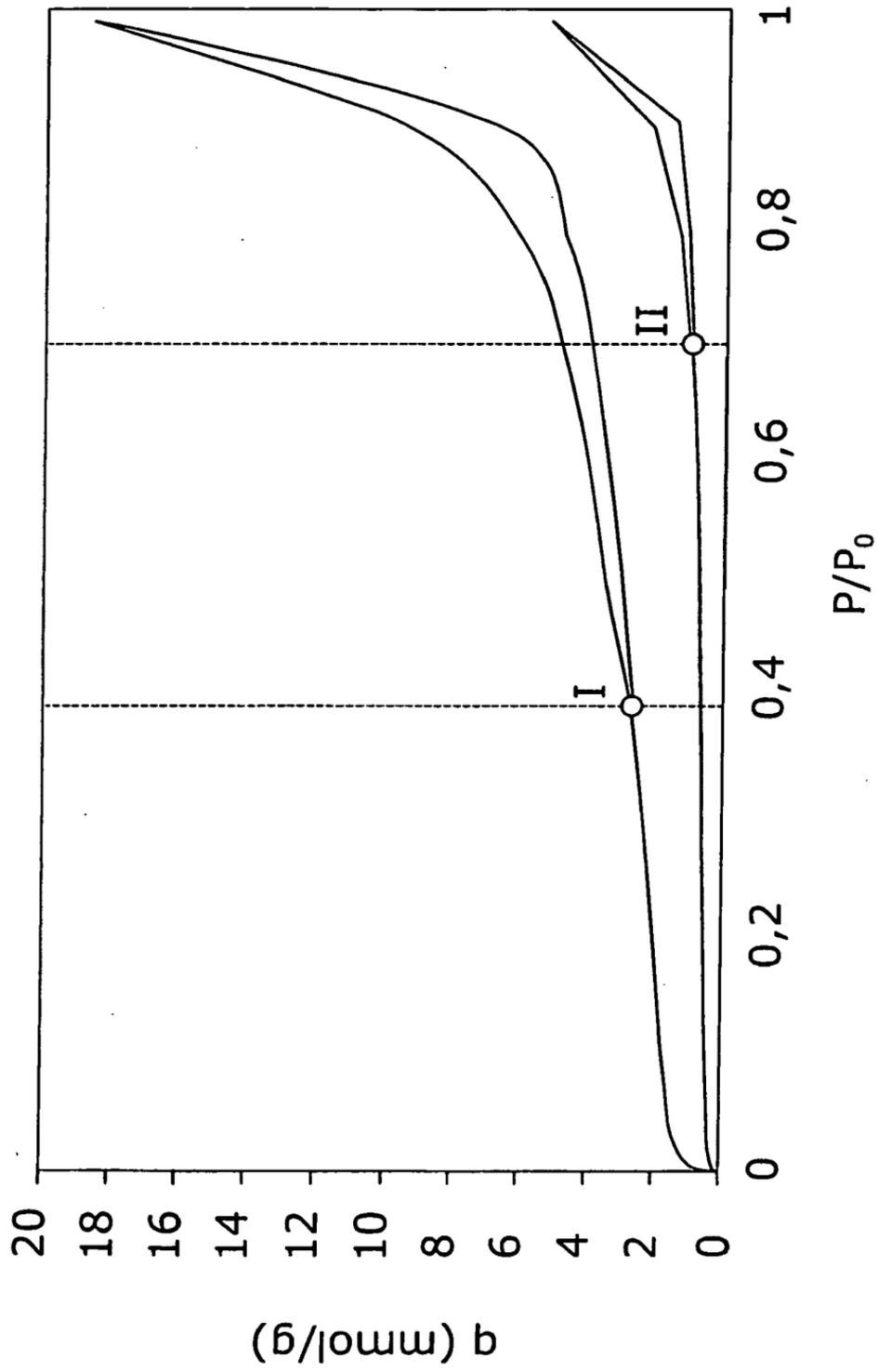


FIG.2

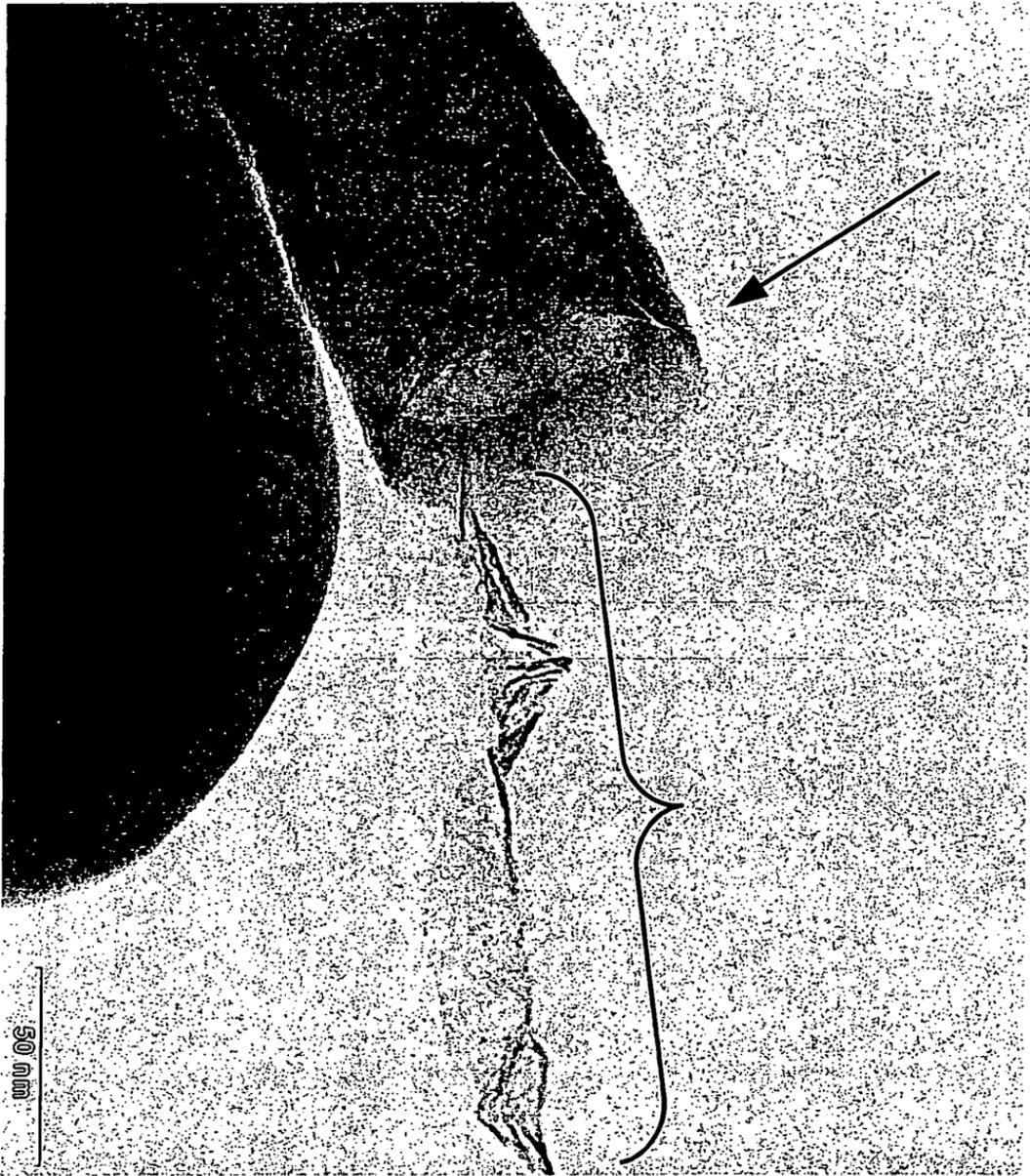


FIG. 3



FIG. 4