(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 441 611**

(51) Int. Cl.:

C23C 16/44 (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01)
D01F 1/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2004** **E 04743311 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013** **EP 1673489**

(54) Título: **Producción de aglomerados a partir de una fase gaseosa**

(30) Prioridad:

11.07.2003 GB 0316367
08.03.2004 US 794810

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.02.2014

(73) Titular/es:

CAMBRIDGE ENTERPRISE LIMITED (100.0%)
THE OLD SCHOOLS TRINITY LANE
CAMBRIDGE CAMBRIDGESHIRE CB2 1 TN, GB

(72) Inventor/es:

KINLOCH, IAN ANTHONY;
LI, YALI;
WINDLE, ALAN, H. y
CASH, STEPHEN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 441 611 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

Producción de aglomerados a partir de una fase gaseosa

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de fibras de nanotubos de carbono de pared única o de pared múltiple.

Antecedentes de la invención

Los nanotubos de carbono han recibido mucha atención desde el descubrimiento de la molécula de fulereno C_{60} de Buckminster (H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl y R. E. Smally, Nature 318,162 (1985)) y los nanotubos de carbono (S. Ijima, Nature 354, 56 (1991)). Las nanopartículas de carbono tienen normalmente de 1 a 100 nm en al menos una dimensión; los nanotubos de carbono, sin embargo, tienen hasta unos pocos milímetros de longitud. El estallido de la investigación sobre C_{60} en los primeros años de la década de 1990 se impulsó mediante la producción de grandes cantidades (pocos miligramos) del material por Krastchmer y col. (W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos y D. R. Huffman, Nature 347, 354 (1990)) usando un procedimiento de descarga por arco a alta presión.

Las propiedades mecánicas y electrónicas significativas mostradas por los nanotubos de carbono han promovido intentos de desarrollar técnicas de producción en masa. Como consecuencia, los nanotubos de carbono están cada vez más disponibles, y se enfoca más atención por parte académica y de la industria en la aplicación de nanotubos de carbono en grandes cantidades. Estas oportunidades incluyen el uso de nanotubos de carbono como carga conductora en matrices poliméricas de aislamiento y como refuerzo en materiales estructurales. Otras aplicaciones potenciales explotan el tamaño de los nanotubos de carbono como plantilla para hacer crecer catalizadores a tamaño nanométrico y, por lo tanto, relaciones ultraaltas de superficie a volumen, catalizadores o tienen como objetivo combinar nanotubos de carbono para formar elementos nanoelectrónicos.

Los altos costes y el bajo volumen de producción de nanotubos de carbono son actualmente prohibitivos para su uso como material de relleno en la mayor parte de las aplicaciones estructurales y eléctricas a gran escala. Actualmente, están en marcha varios proyectos industriales y gubernamentales para la producción en masa de varios kilogramos de nanotubos de carbono de pared única o múltiple de un modo rentable.

Los nanotubos de carbono se han producido previamente usando diversos enfoques que incluyen la ablación por láser o por descarga por arco de una diana mixta carbono/catalizador. Para la síntesis a escala más grande, la mayor parte de los procedimientos se han basado en la deposición química de vapor (CVD). La CVD usa normalmente una materia prima en copos y tiene requerimientos de energía relativamente bajos y, por lo tanto, tiene un interés atractivo para fines de síntesis a gran escala. En los procedimientos CVD se descompone un gas que contiene carbono a altas temperaturas en la zona de reacción de un horno con la influencia de un catalizador finamente dividido (habitualmente hierro, níquel, cobalto u otros metales de transición o aleaciones).

Las partículas de catalizador pueden fabricarse *in situ* mediante la descomposición de compuestos organometálicos o puede introducirse en el horno CVD en un sustrato fijo (W. E. Alvarez y col., Carbon 39 (2001) 547-558; documento WO00/17102; documento WO00/73205). Para el crecimiento de nanotubos pequeños y nanotubos de pared única, en particular, se requieren agrupaciones de metales muy pequeñas (aproximadamente 1 nm).

Los procedimientos CVD actuales tienen la desventaja de que se condensan fibras en crecimiento en la región de temperatura baja posteriormente a la zona de reacción formando redes altamente reticuladas. Estas redes bloquean el flujo de la fuente de carbono gaseosa, normalmente dentro de un periodo de 1 a 2 minutos desde el comienzo del procedimiento. El bloqueo del flujo de gas produce un cambio significativo en la presión y en la composición química en la zona de reacción, con la consecuencia de que la estructura de los productos se modifica y el rendimiento general se reduce. Esto significa que para lograr buenos resultados, los productos deben retirarse regularmente, de modo que no es posible un procedimiento en continuo.

Además, la calidad del producto de nanotubos de carbono producido de este modo no está controlada. Se producen normalmente partículas de carbono grandes, carbono amorfo y fibras de diámetro grueso.

Es deseable producir nanotubos de carbono en forma de fibras u otros aglomerados para facilitar el manejo o la fabricación de objetos en las formas deseadas o recubrimientos sobre componentes para aplicaciones directas.

Se han realizado intentos de procesar redes de nanotubos de carbono reticuladas para dar fibras de nanotubos de carbono dispersando las redes en una solución orgánica y secando la solución. El producto fibroso obtenido de este modo es un material compuesto de nanotubos de carbono y polímero (Brigitte Vigolo, Alain Penicaud, Claude Coulon, Cedric Sauder, Rene Pailler, Catherine Journet, Patrick Bernier y Philippe Poulin, "Macroscopic Fibres and Ribbons of Oriented Carbon Nanofibres", Science 290, 1331 (2000)). También se ha informado del hilado por coagulación de fibras de nanotubos de carbono en el documento US 2002/0113335 A (Lobovsky y col.).

Se ha mostrado que una fibra de nanotubos de carbono de 30 cm de longitud podría extraerse de una red en un sustrato de silicio (Kaili Jiang, Qunqing Li, Shoushan Fan,"Spinning continuous carbon nanotube yarns", Nature 419,801 (2002)).

Recientemente se observó una fibra de nanotubos de carbono de pared única de 20 cm de longitud en los productos de un procedimiento CVD (H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai y P. M. Ayajan, "Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands", Science, 296 (2002) 884-886). No obstante, este documento no divulga cómo controlar el procedimiento para producir dichas fibras con un rendimiento alto. Los presentes inventores han hallado que los productos producidos de este modo contienen una alta proporción de hollín y que las fibras se obtuvieron solo en una fracción pequeña de los productos con una ventana de condiciones de síntesis mucho más estrecha.

Breve sumario de la invención

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento de producción de una fibra que comprende las etapas de:

hacer pasar un flujo de uno o más reactantes gaseosos al reactor

hacer reaccionar el uno o más reactantes gaseosos dentro de una zona de reacción del reactor para formar un aerogel, en el que los reactantes gaseosos incluyen una fuente de carbono y un precursor del catalizador que se puede descomponer para dar un catalizador;

aglomerar el aerogel para dar un aglomerado; y

aplicar una fuerza al aglomerado para desplazarlo en continuo fuera de la zona de reacción, formándolo mientras para dar una fibra.

El término "fibra" se usa generalmente para referirse a estructuras que son más largas en una dimensión que en las otras dos dimensiones. Las fibras pueden tener generalmente una sección transversal circular (fibras de tipo hilo) o generalmente una sección transversal rectángular (fibras de tipo lazo) o pueden tener otras formas. Las fibras pueden ser huecas. El término "estera" se usa generalmente para referirse a estructuras que son más pequeñas en una dimensión que en las otras dos dimensiones. Las esteras tener forma plana o curvada.

Opcionalmente, la fuerza aplicada al aglomerado es una fuerza mecánica.

La fuerza mecánica aplicada al aglomerado puede aplicarse por medio de un husillo giratorio al que se enrolla la fibra. De este modo, la fibra se recoge en el husillo, o después de dar una o más vueltas alrededor del husillo puede desenrollarse en continuo y acumularse en otro sitio. De forma adecuada, el eje del husillo es perpendicular o paralelo a la dirección de flujo del uno o más reactivos gaseosos, pero también pueden usarse otras orientaciones del eje del husillo. Por ejemplo, se ha usado exitosamente un husillo con un ángulo de 25° con respecto a la dirección del flujo de gas.

El husillo puede girar alrededor de dos ejes, por ejemplo alrededor de dos ejes perpendiculares. En particular, el husillo puede girar alrededor de ejes perpendiculares y paralelos, respectivamente, a la dirección de flujo de los reactivos gaseosos. Dicho husillo tira de la fibra y la enrolla de modo que pueda controlarse el número de vueltas por metro.

El husillo puede estar formado a partir de metal, materiales cerámicos o polímeros con formas diferentes. El husillo puede usarse como plantilla para fabricar un objeto (por ejemplo un objeto de carbono) mediante un procedimiento de recubrimiento por giro. Los husillos preferentes tienen forma de tubo o forma de caja. El espesor del recubrimiento y el alineamiento de los productos de carbono puede controlarse mediante el tiempo de reacción y las condiciones de reacción, o movimiento diferencial, que podría acoplarse con aplicación eléctrica o de otros campos, incluidas las fuerzas inducidas por el flujo de gas. El recubrimiento puede fortalecerse por impregnación, por ejemplo con un material que forma una matriz sólida tal como poliuretano, poliéster o resina epoxi. La impregnación puede tener lugar bien durante o bien después del recubrimiento por giro.

Preferentemente, el husillo gira a una velocidad de 0,01 a 10000 rpm. Más preferentemente, el husillo gira a una velocidad de 0,1 a 100 rpm. La velocidad de hilado puede ajustarse de modo que el material se recoja a una velocidad similar a la que se produce. La velocidad de giro también puede usarse para controlar el espesor de la fibra. En una realización preferente, el husillo procesa axialmente a la vez que gira. Esto significa que la fibra se enrolla uniformemente a lo largo del husillo más que solo en una ubicación.

También se pueden usar otras disposiciones usadas en tecnología de fibras.

El aglomerado puede recogerse, por ejemplo, mediante un sustrato dispuesto en el reactor, por ejemplo en las paredes del reactor. El sustrato puede ser una guía fija o giratoria usada para aplicar una fuerza fuerte y uniforme al aglomerado a la vez que se recoge. Una disposición adecuada que se usa en tecnología de fibras consiste en dos guías dispuestas en ángulos rectos una con respecto a otra.

Opcionalmente, la fuerza mecánica aplicada al aglomerado se aplica mediante un flujo de gas en aceleración. De forma adecuada, el flujo de gas en aceleración se produce haciendo pasar el aglomerado a través de un reactor con diámetro que se estrecha o a través de un tubo capilar posteriormente a la zona de reacción. Puede aplicarse un vacío al aglomerado.

Alternativamente, la fuerza aplicada al aglomerado puede ser una fuerza electrostática, aplicada adecuadamente por medio de una placa cargada. En este caso, lógicamente, es necesario que el aglomerado esté cargado. El uso de una placa cargada puede producir la formación de un aglomerado en forma de una estera que recubre la placa cargada.

Como otra alternativa, la fuerza aplicada al aglomerado puede ser una fuerza magnética, o puede ser presión fotónica aplicada mediante una fuente de luz.

Los reactivos gaseosos pueden inyectarse en forma de líquido. Los reactivos pueden inyectarse a través de una sola entrada o a través de múltiples entradas, por ejemplo en una disposición de cabezal de ducha.

Opcionalmente, el procedimiento incluye una etapa de puesta en marcha para iniciar la producción del aglomerado. Las técnicas adecuadas incluyen usar una pistola de succión o aire comprimido para iniciar la aglomeración, o extender un sustrato móvil desde el reactor a lo largo del camino deseado para el producto. De forma adecuada, el sustrato móvil es un alambre recubierto con adhesivo. El alambre iniciará la aglomeración y las partículas aglomeradas se adherirán al alambre de modo que puedan extraerse del reactor aplicando de una fuerza al alambre.

Opcionalmente, se pone en contacto una partícula de germinación con las partículas de producto para promover la formación inicial de aglomerado.

Opcionalmente, el reactor contiene un captador para promover la formación de aglomerado. El captador puede tener la forma de un anillo a través del cual pasan las partículas de producto o la forma de tubo que puede estar suspendido de un inyector.

Preferentemente, las partículas de producto son anisotrópicas. En una realización preferente, las partículas de producto son fibrilares. Las partículas de producto fibrilares pueden estar alineadas o no alineadas dentro del aglomerado. De forma adecuada, las partículas de producto fibrilares tienen dimensiones nanométricas.

Preferentemente, el uno o más reactivos gaseosos se hacen reaccionar a una temperatura de 500 a 1600 °C. Preferentemente, el uno o más reactivos gaseosos se hacen reaccionar a una temperatura de 1000 a 1500 o 1600 °C. De forma adecuada, se mantiene un gradiente de temperatura dentro del reactor, estando la zona de reacción a una temperatura superior a la zona del producto del reactor.

Los reactantes gaseosos pueden mezclarse con uno o más gases que actúan como diluyente. Los reactantes gaseosos también pueden mezclarse con gases que no desempeñan un papel directo en la reacción pero que tienen un papel auxiliar, por ejemplo cuando el producto es nanotubos de carbono, reaccionando con carbono amorfo a la vez que este se forma (como subproducto) y manteniendo de este modo los sitios de reacción del catalizador limpios y disponibles para la formación de nanotubos.

Los gases que pueden usarse como diluyente incluyen argón u otros gases inertes, hidrógeno, nitrógeno, amoniaco, dióxido de carbono o helio. El hidrógeno es particularmente preferente. De forma adecuada, el caudal del diluyente es de hasta 2000 ml/min. Preferentemente, el caudal del diluyente es de 400 a 800 ml/min.

Las presiones de gas preferentes para los reactantes gaseosos y diluyente opcional son de 100 a 50.000 hPa A, preferentemente de 500 a 5.000 kPa A, más preferentemente de 1000 a 2000 hPa A. El efluente gaseoso procedente del horno puede reciclarse con o sin purificación.

El producto puede controlarse realizando un seguimiento del producto aglomerado y modificando las condiciones de reacción según la información obtenida. Por ejemplo, puede realizarse un seguimiento del producto mediante espectroscopía Raman en línea. Para nanotubos de carbono esto indicará la naturaleza de pared única o de pared múltiple de los nanotubos, el diámetro de los nanotubos y la cristalinidad de los nanotubos. También puede realizarse un seguimiento del producto mediante mediciones de la conductividad en línea, análisis de gas, seguimiento de la opacidad de la zona de reacción y/o seguimiento de la fuerza de enrollado. Las condiciones de reacción pueden modificarse por un operador o automáticamente.

Preferentemente, se evita que el aire penetre en el reactor cuando se elimina el aglomerado del reactor. Esto es particularmente importante cuando el gas diluyente incluye hidrógeno, ya que de otro modo puede formarse en el reactor una mezcla explosiva de hidrógeno y aire.

Puede evitarse la entrada de aire al reactor de diversos modos. De forma adecuada, el aglomerado se retira del reactor a través de una trampa de tubo en U que contiene líquido, por ejemplo aceite de silicona o un líquido de tratamiento. El líquido actúa como un sello para evitar que el aire penetre en el reactor. El gas procedente del reactor puede evacuarse a través de una conducción de escape desde el tubo en U.

Alternativamente, el aglomerado puede retirarse del reactor mediante una válvula que evite que el aire penetre en el reactor.

Opcionalmente, el procedimiento también comprende la etapa de poner en contacto el aglomerado con el fluido de tratamiento, por ejemplo haciendo pasar el aglomerado a través de un baño de líquido de tratamiento o pulverizando el aglomerado con un gas de tratamiento. Los líquidos de tratamiento útiles incluyen adhesivos y lubricantes, por ejemplo polímeros, organosilanos o poliureasilazano, o ácido.

Opcionalmente, el procedimiento comprende también la etapa de recocido del aglomerado con una o más fibras por calentamiento.

Opcionalmente, el procedimiento comprende también la etapa de hilado de la fibra con una o más de otras fibras.

Opcionalmente, el procedimiento comprende además la etapa de volver a hilar una fibra desde el aglomerado, o de extraer una fibra del aglomerado. Esto puede usarse para mejorar el alineamiento de partículas de producto y para mejorar las propiedades mecánicas. La etapa puede estar precedida o seguida por un lavado.

Opcionalmente, pueden combinarse dos o más etapas de tratamiento de fibras (por ejemplo, nueva extracción, infiltración y calentamiento).

En realizaciones preferentes, el aerogel comprende carbono o polímeros, por ejemplo polipropileno, poliburtadieno, poliisopreno, poliestireno, copolímeros de etileno y propileno o nailon (Nylon™).

Los polímeros de adición pueden formarse a partir de una materia prima monomérica en fase gaseosa, por ejemplo en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta. La producción en continuo de polipropileno es un ejemplo adecuado. En este caso, el propileno puede inyectarse en una fase gaseosa a temperaturas inferiores a su temperatura de descomposición a una presión cercana (pero no limitada a) a la atmosférica. El catalizador adecuado es una mezcla de circonio-diciclopentadieno (o análogos tales como el titanio-diciclopentadieno (DCP) con una mezcla auxiliar de aluminioalquilos tales como (pero sin limitación) cloruro de aluminioetilo. La proporción de las dos especies puede determinarse mediante la temperatura, la presión y los tiempos de residencia precisos requeridos para dar el peso molecular deseado. La adición de la mezcla de catalizadores al propileno a 70 ºC y una presión aproximadamente la atmosférica da como resultado la conversión de una fracción significativa del propileno en polímero, estando disponible el propileno sin reaccionar para el reciclaje. Mientras se forma el polipropileno, puede capturarse y extraerse de la zona de reacción como una fibra continua.

En realizaciones preferentes, el aerogel comprende nanotubos de carbono o nanofibras de carbono. En particular, el aerogel puede comprender nanotubos de carbono de pared única, nanotubos de carbono de pared múltiple o una mezcla de nanotubos de carbono de pared única y de pared múltiple.

De forma adecuada, los nanotubos de carbono se producen mediante deposición química de vapor en la que el reactante gaseoso es una fuente de carbono y la fuente de carbono se hace reaccionar en presencia de un catalizador.

Los compuestos que contienen carbono adecuados para usar como la fuente de carbono incluyen monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarburos, incluidos hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, cumeno, etilbenceno, naftaleno o mesitileno, hidrocarburos no aromáticos, por ejemplo metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, ciclohexano, etileno, propileno o acetileno e hidrocarburos que contienen oxígeno, por ejemplo formaldehído, acetaldehído, acetona, metanol, etanol, dietiléter, polietilenglicol, 1-propanol, formiato de etilo o una mezcla de dos o más de los mismos. En realizaciones preferentes, el compuesto que contiene carbono es monóxido de carbono (CO), metano, etileno o acetileno.

Preferentemente, la fuente de carbono contiene oxígeno. El etanol es una fuente de carbono particularmente preferente. El oxígeno puede introducirse al reactor de otras maneras, por ejemplo usando un gas diluyente o fuente de carbono que contenga agua.

De forma adecuada, la fuente de carbono se inyecta a una velocidad de 0,01 a 10 ml/min. Preferentemente la fuente de de carbono se inyecta a una velocidad de 0,08 a 0,25 ml/min.

El catalizador es de forma adecuada un metal de transición, en particular los metales de transición del grupo VIB cromo (Cr), molibdeno (Mo), wolframio (W) o del grupo VIIIB, por ejemplo hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), osmio (Os), iridio (Ir) y platino (Pt), o manganeso (Mn) o mezclas de los mismos. También pueden usarse metales de las series de los lantánidos y los actínidos (por ejemplo itrio (Y)). Son preferentes Fe, Ni, Co, Mo y mezclas de los mismos tales como una mezcla 50/50 (en peso) de Ni y Co, o una mezcla de Fe y Ni, o una mezcla de Fe y Mo. Puede usarse cualquiera de estos metales de transición individualmente o en combinación con cualquiera de los otros metales de transición enumerados en agrupaciones para servir como catalizador para el crecimiento de nanotubos de carbono. Los catalizadores particularmente preferentes son mezclas de dos o más de los metales enumerados.

El catalizador se forma preferentemente mediante descomposición de un precursor. El precursor es preferentemente un compuesto degradable por calor o luz o plasma de uno o más metales enumerados anteriormente, tales como un compuesto organometálico de carbonilo o ciclopentanodienilo. Los precursores preferentes incluyen ferroceno, hierro-pentacarbonilo, niqueloceno y cobaltoceno. De forma adecuada, al menos el 0,01 % en peso de precursor está incluido en la fuente de carbono. Preferentemente, está incluido del 0,2 al 2,5 % en peso de precursor, por ejemplo está incluido del 0,23 al 2,3 % en peso del precursor.

También puede estar presente un sustrato de catalizador. Los sustratos de catalizador adecuados incluyen sílice y óxido de magnesio.

Preferentemente, la fuente de carbono se hace reaccionar en presencia de un promotor. De forma adecuada, el promotor es uno o más de entre azufre, fósforo, molibdeno y compuestos orgánicos de estos elementos. El tiofeno es un promotor preferente. De forma adecuada, al menos el 10 % en peso de promotor está incluido en la fuente de carbono. Preferentemente, está incluido del 0,2 al 6 % en peso de promotor. Se ha observado que cuando se usan concentraciones altas o bajas de tiofeno se forman nanotubos de carbono de pared múltiple mientras que cuando se usan concentraciones intermedias de tiofeno se forman nanotubos de carbono de pared única. Por ejemplo, usando etanol con el 0 % o del 1,5 al 4,0 % en peso de tiofeno y el 2,3 % en peso de ferroceno, una velocidad de inyección de 7,5 ml/hora, un caudal de hidrógeno de 400 a 800 ml/min y una temperatura de síntesis de 1100 a 1180 ºC, se forman nanotubos de carbono de pared múltiple. Usando etanol con el 0,5 al 1,5 % en peso de tiofeno y el 2,3 % en peso de ferroceno, una velocidad de inyección de 7,5 ml/hora, un caudal de hidrógeno de 1200 ml/min y una temperatura de síntesis de 1200 ºC, se forman nanotubos de carbono de pared única.

Las fibras producidas según la invención tienen preferentemente una resistencia de al menos 0,05 N/Tex y más preferentemente de al menos 0,5 N/Tex (equivalentes a 0,10 y 1,0 GPa, asumiendo una densidad de 2,0 g/cm^3). Preferentemente, la tensión de rotura excede el 100 %.

La fibra de nanotubos de carbono puede tener una longitud de al menos 50 cm, por ejemplo de al menos 100 cm. Más preferentemente, la fibra de carbono tiene una longitud de al menos 1 m, por ejemplo una longitud de al menos 10 m.

Preferentemente, las propiedades mecánicas de las fibras de carbono de la invención pueden mejorarse estirándolas o volviendo a hilarlas.

De forma adecuada, estirándola o volviéndola a hilar se alarga la fibra al menos el 25 %, o más preferentemente al menos el 50 %.

Los usos de fibras de carbono de la invención incluyen:

1. Cargas poliméricas. Este uso aprovecha las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de las fibras. Las fibras pueden tejerse dando materiales preimpregnados. Puede usarse un recubrimiento por giro para formar objetos que tienen formas complicadas.

2. Textiles conductores usados en ropas inteligentes

3. Electrodos

4. Absorción de gas para filtros

5. Almacenamiento de gas.

Breve descripción de las figuras adjuntas

La invención se describirá adicionalmente con referencia a los ejemplos, como se ilustra en las figuras, en las que:

La Fig. 1 muestra el aparato usado en el Ejemplo 1.

La Fig. 2 muestra una fibra producida en el Ejemplo 1.

La Fig. 3 muestra una estera de fibras producida en el Ejemplo 1.

La Fig. 4 muestra una fibra producida en el Ejemplo 1.

La Fig. 5 muestra una estera de fibras producida en el Ejemplo 1 vista por el microscopio de barrido electrónico.

La Fig. 6 muestra una vista de extremo del husillo y el producto del Ejemplo 2.

La Fig. 7 muestra el producto del Ejemplo 2 después de infiltración con PVC.

La Fig. 8 muestra el aparato del Ejemplo 4.

La Fig. 9 muestra la reacción del Ejemplo 4.

Las Fig. 10A a 10C muestran una fibra producida en el Ejemplo 4.

La Fig. 11 muestra la intensidad del pico de interferencia de la transformada de la imagen del microscopio de barrido electrónico (SEM) de las fibras del Ejemplo 4 medida alrededor del círculo acimutal.

Ejemplos

Ejemplo 1

En una realización preferente de la invención, el procedimiento se lleva a cabo en el aparato mostrado en la Fig. 1. El aparato comprende un horno 10 cilíndrico dispuesto de forma vertical que encierra un reactor 12 de cuarzo cilíndrico dispuesto de forma vertical. Reactores alternativos pueden tener forma cónica. El reactor 12 tiene una entrada 14 en su extremo superior y una salida 16 en su extremo inferior. Ubicado dentro del reactor 12 cerca de la entrada 14 se encuentra un captador de nanotubos 18 en forma de un anillo de alambre metálico. En realizaciones alternativas, el captador de nanotubos 18 puede ser un anillo de alambre de vidrio o de un material magnético. Ubicado dentro del reactor 12 cerca de la salida 16 se encuentra un tornillo 20 que se extiende horizontalmente, de forma adecuada un tornillo de acero inoxidable de 300 mm de longitud. En realizaciones alternativas, el tornillo puede extenderse verticalmente o en otras direcciones. El tornillo 20 está conectado a un motor 22 y porta un tubo 21 roscado en el interior.

En uso, el horno 10 se caliente a una temperatura alta. Se inyecta una solución de precursor de catalizador en un disolvente de hidrocarburo al reactor 12 a través de la entrada 14, de forma adecuada a una velocidad de 15 ml/hora. El tornillo 20 se hace girar por medio del motor 22, de forma adecuada a una velocidad de 15 rpm y el tubo 21 avanza horizontalmente mientras se hace girar.

Se forman nanotubos de carbono como un aerogel (es decir, una red conectada de partículas sólidas con gas ocupando el espacio entre las partículas) en forma de una media hueca dentro del reactor 12 por reacción CVD del disolvente de hidrocarburo. La media no se adhiere a las paredes del horno que permanece limpio a lo largo del procedimiento.

Los nanotubos de carbono se agrupan por medio del captador de nanotubos 18 formando una fibra de germinación. Otros nanotubos se aglomeran con la fibra de germinación formando una fibra 24 de nanotubos. La fibra 24 se enrolla en el tornillo 20. Pueden lograrse velocidades de enrollado cercanas a la velocidad de los reactantes gaseosos. La tensión aplicada mediante el enrollado de la fibra 24 sobre el tubo 21 del tornillo 20 promueve la aglomeración adicional de nanotubos de carbono con la fibra 24 para extender la fibra 24.

El proceso puede proceder en continuo durante 30 minutos o más. La fibra 24 se recoge del tornillo 20.

Si no se realiza ningún intento de extraer el aerogel del horno, el aerogel se transporta hacia abajo del reactor con el flujo de gas. Cuando el aerogel alcanza el extremo frío del horno (a aproximadamente 500 °C) se adhiere a las paredes del reactor y forma una membrana diáfana a través del tubo que gana espesor con el tiempo.

Si la velocidad de enrollado es demasiado rápida, el aerogel se separa en hilos discretos que se enrollan simultáneamente al tornillo.

Las porciones del aerogel se transportan hacia arriba dentro del horno mediante corrientes de convección y se adhieren a la pared del refrigerador o a la entrada 14 formando fibras que cuelgan paralelas al eje del reactor y que continúan creciendo.

Las fibras producidas se muestran en las Figuras 2 a 5.

En realizaciones alternativas, el tornillo 20 puede reemplazarse por un tubo que no avanza mientras gira. El tubo puede tener, por ejemplo, forma elipsoidal.

En otras realizaciones alternativas, puede aplicarse una fuerza a los nanotubos de carbono sin aplicar tensión a la fibra 24. Por ejemplo, dicha fuerza puede aplicarse usando un reactor 12 que se estrecha hacia su extremo inferior y que, opcionalmente, conecta un aparato de vacío a la salida 16. Esto proporcionaría la fuerza necesaria por medio de la aceleración del flujo de gas. Un flujo de gas en aceleración podría proporcionarse, también, extrayendo los nanotubos de carbono a través de un capilar estrecho, o enfriando el extremo de la zona de reacción para provocar la contracción del gas.

Alternativamente, puede aplicarse una fuerza electrostática cargando los nanotubos y disponiendo una placa cargada de forma opuesta en el extremo inferior del reactor 12. También podría aplicarse una fuerza magnética.

Se ha hallado que un caudal de hidrógeno alto suprime la formación no deseada de carbono amorfo. Se ha hallado que el reemplazo de hidrógeno por argón provoca, en algunos casos, la precipitación no deseada de carbono en

partículas. Sin embargo, esto depende de la naturaleza de la fuente de carbono. Se ha demostrado que el reemplazo de hidrógeno por argón es posible cuando se usa metanol como materia prima.

Ejemplo 2

Se lleva a cabo un procedimiento tal como se ha establecido anteriormente usando una versión modificada del aparato de la Fig. 1.

El hilado se realizó en el extremo frío del reactor usando un reactor modificado con una pieza transversal en la sección terminal del tubo. El hilado fue normal a la corriente de gas. El husillo estaba hecho de un alambre metálico en forma cúbica (20 x 20 x 50 mm) para proporcionar un área grande para el enrollado.

El husillo estaba ubicado justo fuera del horno a una temperatura de aproximadamente 100 °C.

Se usó una solución del 2,3 % en peso de ferroceno y el 3,0 % en peso de tiofeno en etanol como materia prima y precursor del catalizador. La solución se inyectó mediante una aguja en la parte superior del reactor (diámetro interno: 65 mm, 1400 mm de longitud) que se calentó a 1180 °C. Se suspendió un captador en forma de un tubo metálico fino desde la parte inferior de la lanceta del inyector para promover la formación de una fibra fina larga. Sin el captador, el aerogel se desarrolló dando una red que atraviesa transversalmente el tubo por debajo de la zona caliente, lo que era más difícil de captar para comenzar el enrollado.

Se usó hidrógeno (600 ml/min) como gas portador y la velocidad de inyección de la solución fue de 7,5 ml/h. El reactor permaneció limpio y transparente sin depósitos negros durante la reacción debido a que el sistema basado en etanol no tiende a producir carbono amorfo. Durante la reacción, se observó un brillo blanco inicial dentro de la zona de reacción en el extremo superior del reactor (visto a través de un espejo dispuesto en la parte inferior del horno).

El hilado se realizó normalmente durante 30 min y el procedimiento se observó continuamente. Se recogió del husillo un hilo que consistía en fibras continuas de nanotubos.

El hilado a una velocidad de giro superior (60 rpm) produjo fibras de nanotubos, mientras que se obtuvieron lazos de nanotubos a una velocidad de giro inferior (30 rpm).

El husillo se cubrió con una película de nanotubos alineados (Fig. 6). Pudo impregnarse una película con la resina (por ejemplo PVC) para producir una coraza de material compuesto a partir de la que se retiró el husillo (Fig. 7).

Ejemplo 3

Se produjeron nanotubos de carbono de pared múltiple usando las condiciones de reacción del Ejemplo 1 y una versión modificada del aparato de la Fig. 1.

Los nanotubos se hilaron usando un husillo accionado mecánicamente que se dispuso bien a la temperatura del horno con la dirección de hilado paralela a la corriente de gas o fuera del horno con la dirección del hilado normal a la corriente de gas. En la configuración de hilado a temperatura alta, se usó como husillo un huso giratorio de acero inoxidable (diámetro interno 6 mm, 200 mm de longitud). El huso giratorio estaba accionado por un motor en la base del reactor y giraba a 85 rpm a un ángulo de 5º con respecto a la vertical. El huso giratorio sobresalía 15 mm en la zona caliente (1180 °C) y los nanotubos se enrollaron principalmente a esta parte del husillo. El procedimiento de hilado dentro del reactor se observó mediante un espejo fijado en la base del reactor y se registró mediante una cámara de vídeo desde fuera del reactor.

El seguimiento con el microscopio electrónico mostró un alineamiento bueno de los nanotubos en la fibra y el análisis termogravimétrico proporcionó una pureza de los nanotubos del 97 % en peso.

Los nanotubos de carbono de pared única, identificados mediante espectroscopía Raman y microscopía de transmisión electrónica, se obtuvieron reduciendo la concentración de tiofeno (0,5 % en peso) y aumentando la temperatura (1200 °C) y el caudal de hidrógeno (1000 ml/min) .

La relación longitud/diámetro de los nanotubos (nanotubos de pared única y nanotubos de pared múltiple) fue del orden de 1000. El diámetro de las fibras fue de 20 a 50 µm, mientras que la longitud de las fibras estaba limitada solo por la capacidad de enrollado.

Los nanotubos de pared única contenían más impurezas que los nanotubos de pared múltiple, siendo la proporción de nanotubos de pared única estimada a partir de observaciones TEM superior al 50 % en volumen.

Los nanotubos de pared única tienen diámetros de entre 1,6 y 3,5 nm y están organizados en haces con dimensiones laterales de 30 nm. Los espectros Raman revelan el modo de desgasificación radial típica con picos a 180, 243 y 262 cm^{-1} usando un láser de excitación a 514,5 nm.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 2 usando una versión modificada del aparato de la Fig. 1, modificación que se muestra en la Fig. 8. El tornillo 20 y el tubo 21 se reemplazaron por un husillo 20' a un ángulo de aproximadamente 25° con respecto al eje del reactor y que gira alrededor de ese eje a 60 rpm. Otras partes numeradas son como en la Figura 1 / el Ejemplo 1. Este husillo penetra en la zona caliente del reactor (cubriendo aproximadamente el 12 % del área transversal del tubo) para captar el aerogel antes de que alcance la región fría en la que se podría adherir a las paredes.

La Fig. 9 es una vista a lo largo del eje del reactor que muestra el husillo giratorio que extrae la fibra del aerogel.

Esta disposición produjo fibras en continuo con nanotubos alineados (Fig. 10A y 10B) con un grado de torsión (Fig. 10C) que se recogieron bien en la parte superior del husillo o a lo largo de su longitud.

El alineamiento, la pureza y la estructura de la fibra se caracterizaron mediante microscopía electrónica, espectroscopía Raman y análisis termogravimétrico (TGA).

Los diámetros de los nanotubos fueron de 30 nm con una relación de aspecto de aproximadamente 1000. Los nanotubos contenían del 5 al 19 % en hierro pero ninguna partícula de carbono extraña. La calidad del alineamiento de los nanotubos se midió usando imágenes SEM. La FWHM (anchura total a la mitad de la altura) del pico de interferencia entre nanotubos medido alrededor del círculo acimutal fue de aproximadamente 11 ° (Fig. 11). No obstante, existen indicaciones de que el grado del alineamiento puede mejorarse si se aplica una tensión superior a la fibra durante el procesamiento.

La fibra era flexible y resistente. La fibra era conductora eléctrica, con una mejor conductividad eléctrica de $8{,}3 \times 10^5$ $ohm^{-1}\ m^{-1}$, que es ligeramente superior al valor típico para fibras de carbono.

Se halló que el procedimiento de hilado usado en el Ejemplo 4 daba un producto de carbono muy puro fabricando el hilo (determinado por TGA a del 85 al 95 % en peso), mientras que una estera de nanotubos acumulados sin hilado tenía un contenido de carbono del 70-85 % en peso.

En este último caso, es posible que se capten partículas de hierro que no han generado nanotubos mediante la membrana que se forma a través del extremo frío del horno. Se encontraron polvos similares a arena en la base del reactor después del procedimiento de hilado, que no se caracterizaron, pero que estaban comprendidos probablemente por el catalizador o sus productos de descomposición. De este modo, el procedimiento de hilado mejora la pureza (contenido en carbono y porcentaje de nanotubos) en el material recogido.

Las fibras fabricadas según el Ejemplo 4 pueden tener una longitud indefinida, por ejemplo superior a 5 cm, más preferentemente superior a 50 cm, por ejemplo superior a 1 m.

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el Ejemplo 2 sin usar el husillo. El aerogel se transportó hacia abajo del horno con el flujo de gas que se desaceleró en la parte inferior del horno debido al descenso de temperatura (6,5 mm/s en la zona caliente, 3,5 mm/s en el punto de 500 °C). Cuando el aerogel alcanzó el extremo frío del horno se adhirió a las paredes del horno y formó una membrana diáfana a través del tubo que ganaba espesor con el tiempo.

Aunque el solicitante no desea estar ligado por esta teoría, se cree que las corrientes de convección tienen lugar en la parte superior del horno y se fortalecen adicionalmente mediante la inyección de materias primas comparativamente frías por debajo del eje del horno. El gas se mueve hacia arriba por las paredes del horno y hacia abajo a lo largo del eje central del horno. Como consecuencia de esto, parece que se transportan hacia arriba porciones del aerogel de nanotubos, de modo que se adhieren a la pared del enfriador o al inyector formando una fibra que cuelga hacia abajo a lo largo del eje del horno. Nanotubos adicionales se adhieren a la fibra de modo que continúa creciendo. Estas fibras pueden ser similares a las comunicadas por Zhu y col., pero no son parte del procedimiento en continuo de la reivindicación preferente de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de una fibra que comprende las etapas de:

hacer pasar un flujo de uno o más reactantes gaseosos a un reactor

hacer reaccionar el uno o más reactantes gaseosos dentro de una zona de reacción del reactor para formar un aerogel, en el que los reactantes gaseosos incluyen una fuente de carbono y un precursor del catalizador se puede descomponer para dar un catalizador;

aglomerar el aerogel para dar un aglomerado; y

aplicar una fuerza al aglomerado para desplazarlo en continuo fuera de la zona de reacción mientras se conforma para dar una fibra.

2. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la fuerza aplicada al aglomerado es una fuerza mecánica.

3. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 2, en el que la fuerza mecánica aplicada al aglomerado se aplica por medio de un husillo giratorio en el que se enrolla la fibra.

4. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la fuerza aplicada al aglomerado se aplica por medio de un flujo de gas en aceleración.

5. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la fuerza aplicada al aglomerado es una fuerza electrostática.

6. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la fuerza aplicada al aglomerado es una fuerza magnética.

7. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el aerogel es nonodimensional.

8. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el uno o más reactivos gaseosos se hacen reaccionar a una temperatura de 500 a 1600 °C.

9. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el uno o más reactivos gaseosos se mezclan con un gas diluyente.

10. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la etapa de poner en contacto la fibra con el fluido de tratamiento.

11. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la etapa de recocer la fibra con una o más fibras por calentamiento.

12. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la etapa de hilar la fibra con una o más de otras fibras.

13. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la etapa de hilar o estirar una fibra del aglomerado.

14. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aerogel comprende carbono.

15. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 14, en el que el aerogel comprende nanotubos de carbono o nanofibras de carbono.

16. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la fuente de carbono se hace reaccionar en presencia de un promotor.

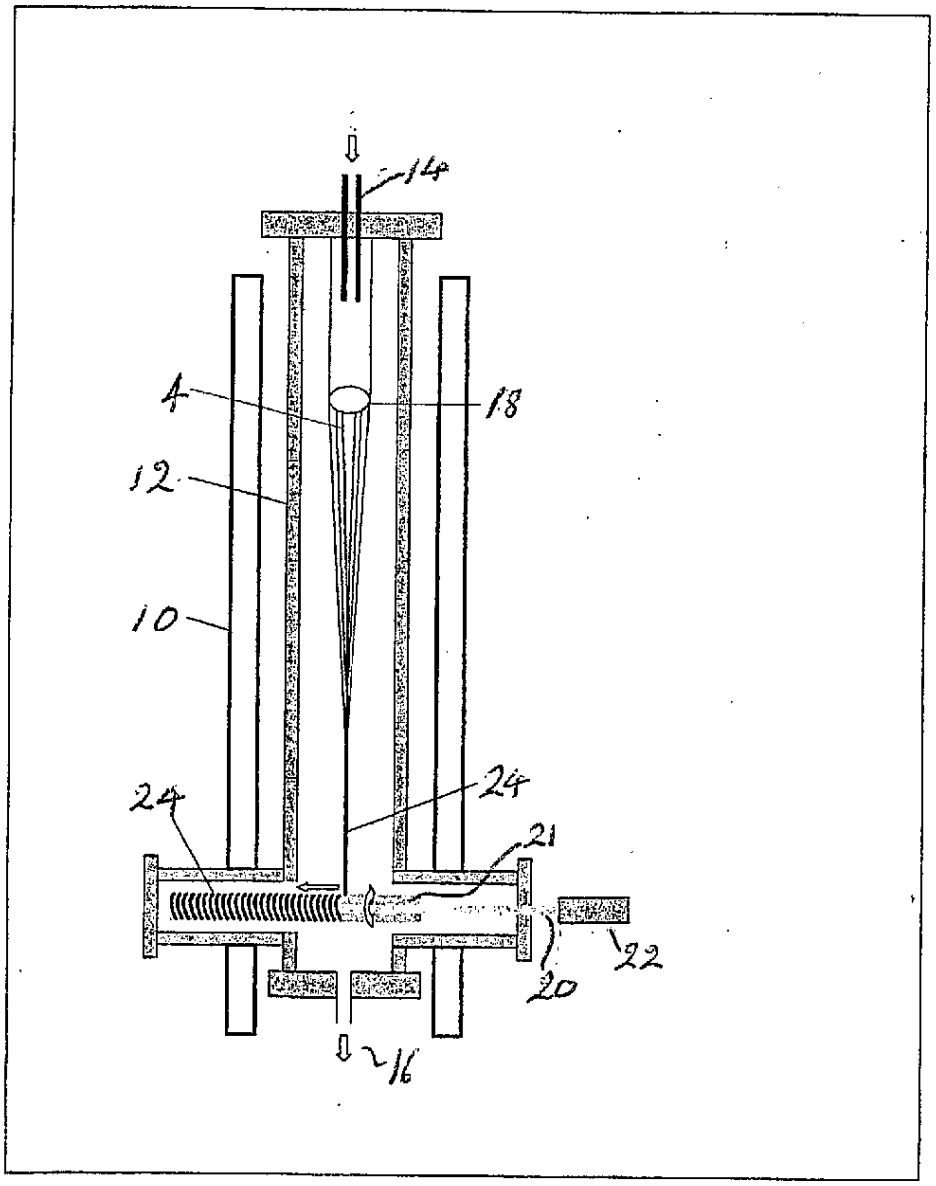

FIG. 1

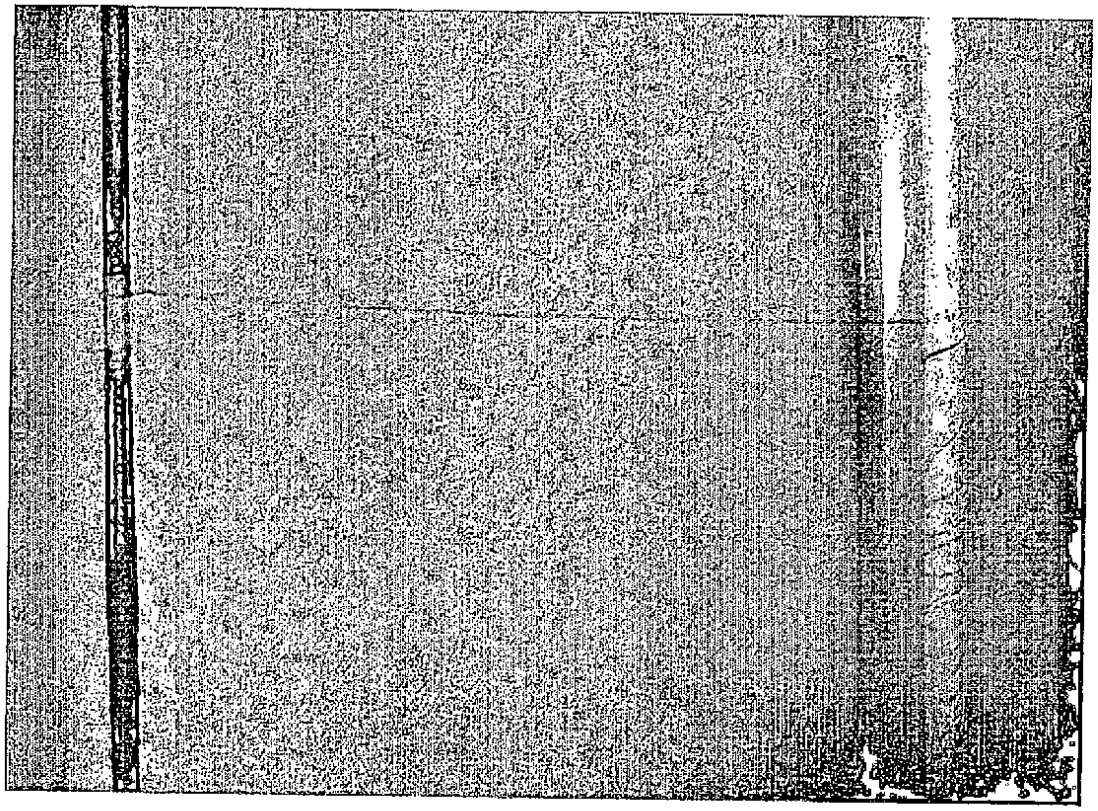

FIG. 2

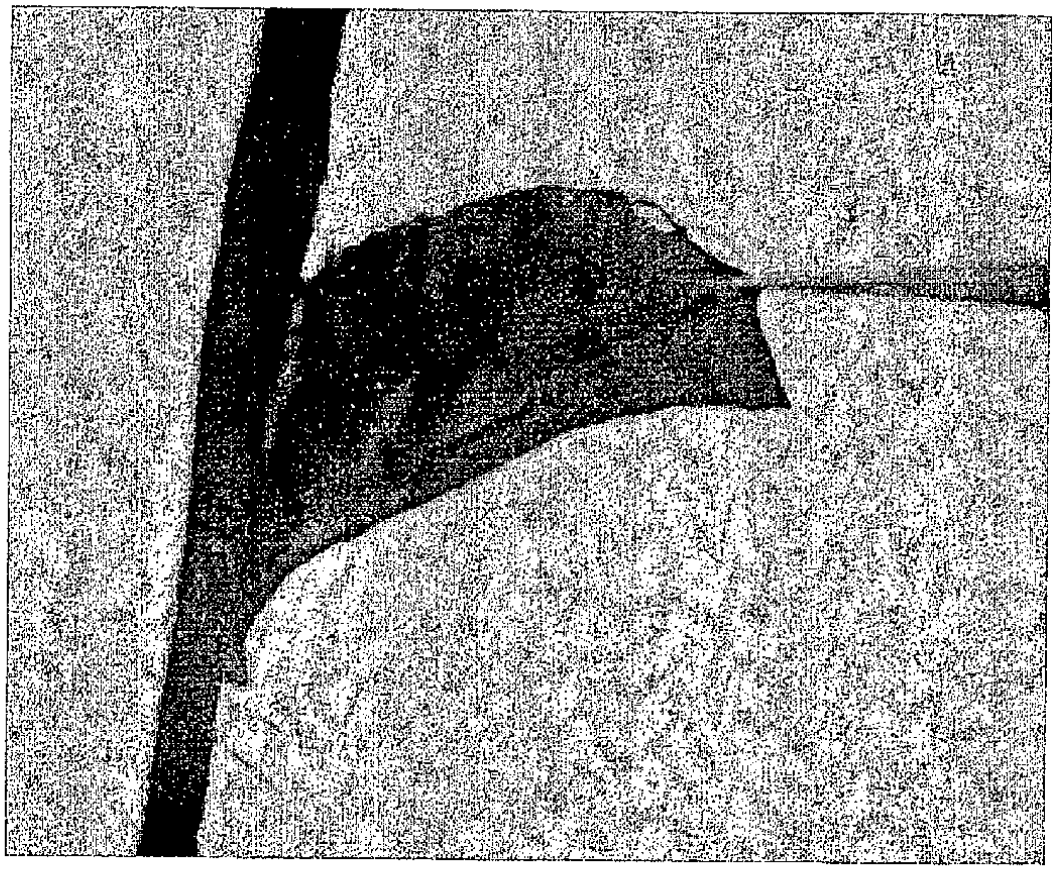

FIG. 3

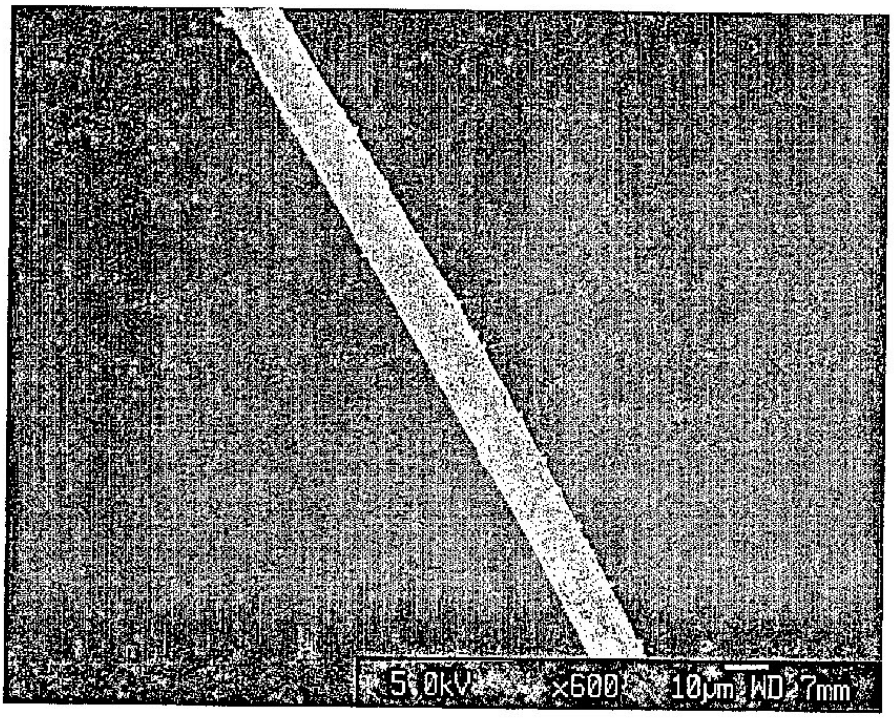

FIG. 4

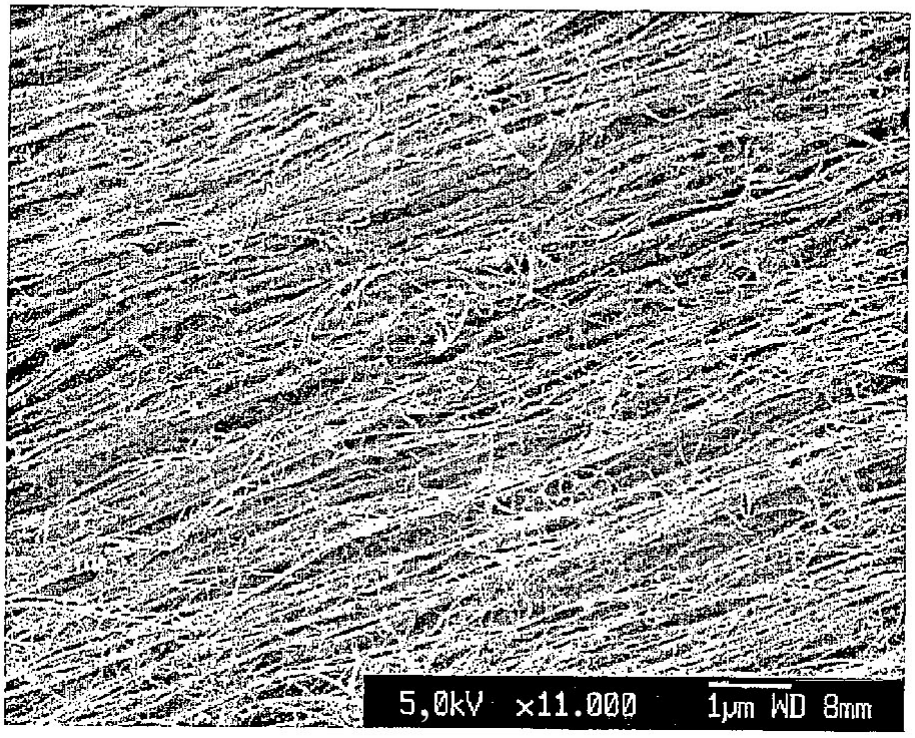

FIG. 5

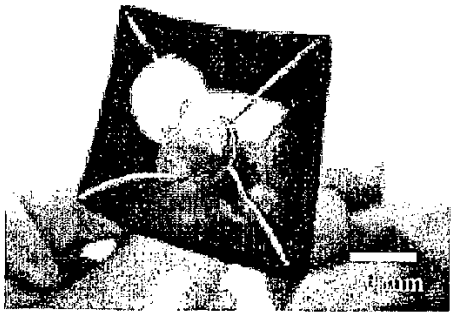

Fig. 6

Fig. 7

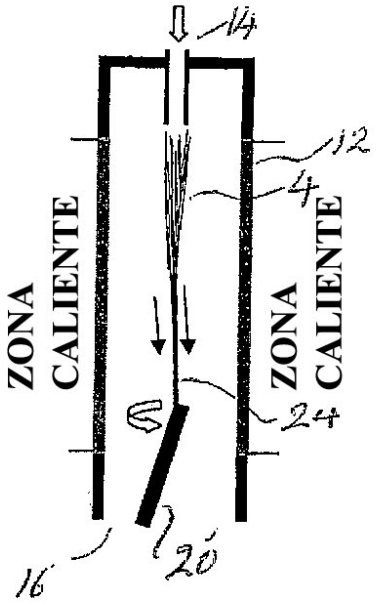

Fig. 8

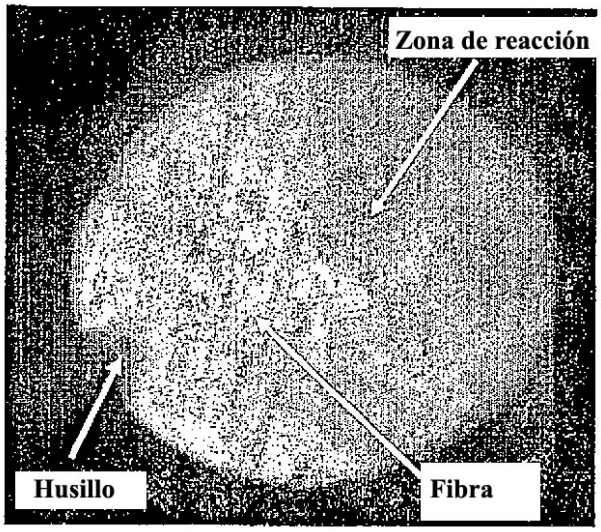

Fig. 9

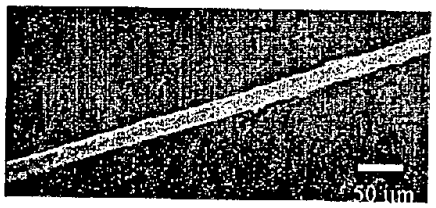

Fig. 10a

Fig. 10b

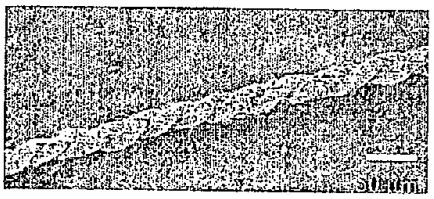

Fig. 10c

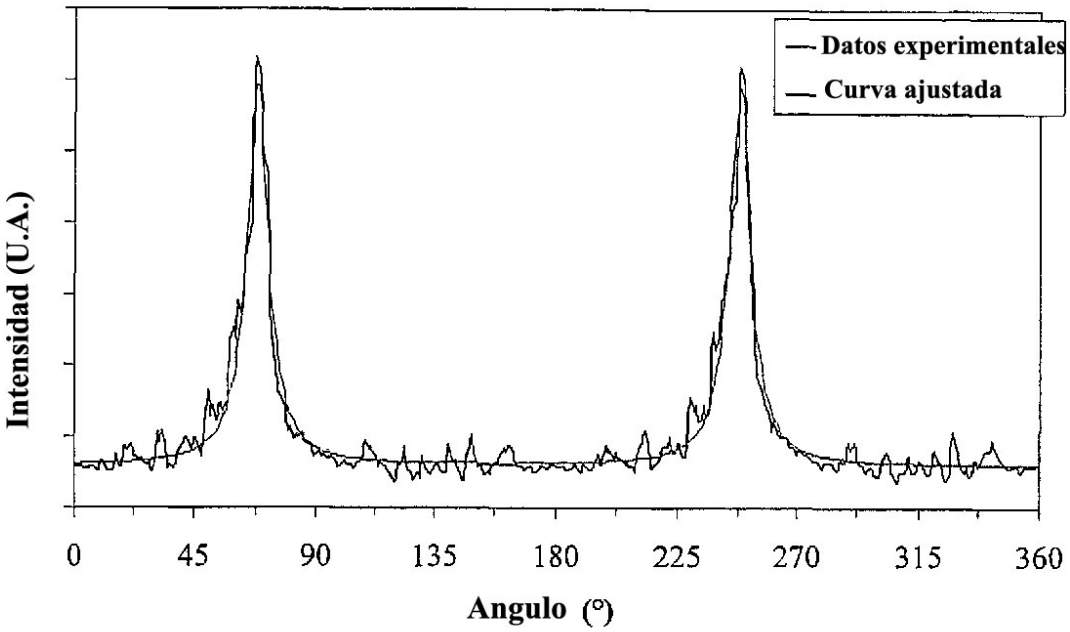
Datos experimentales
Curva ajustada
Intensidad (U.A.)
0
45
90
135
180
225
270
315
360
Angulo (°)

Fig. 11