

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 355**

21 Número de solicitud: 201530731

51 Int. Cl.:

C01B 31/02 (2006.01)

D01F 9/127 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.05.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.11.2016

71 Solicitantes:

FUNDACIÓN IMDEA MATERIALES (100.0%)

**C/ Eric Kandel, 2
28906 Getafe (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**GUZMÁN DE VILLORIA LEBIEDZIEJEWSKI,
Roberto y
ROMERO RODRÍGUEZ, Pablo**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento para la obtención de fibras de carbono utilizando micropartículas poliédricas de níquel o de aleaciones de níquel**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de fibras de carbono utilizando micropartículas poliédricas de níquel o de aleaciones de níquel.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de fibras de carbono mediante el uso de micropartículas de níquel de morfología poliédrica como catalizador.

ES 2 592 355 A1

**Procedimiento para la obtención de fibras de carbono utilizando micropartículas
poliédricas de níquel o de aleaciones de níquel**

DESCRIPCIÓN

5

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de fibras de carbono que comprende el uso de micropartículas con base de níquel y morfología poliédrica como catalizador.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

Las nanoestructuras de carbono (CNS), al igual que los nanotubos de carbono (CNT) o las películas de grafeno, son muy interesantes para refuerzos mecánicos, dispositivos electrónicos y aplicaciones relativas a la energía, entre otros. Pueden sintetizarse mediante deposición química en fase de vapor (CVD), que ha demostrado entre otras técnicas los mejores resultados en términos de producción en masa, escalabilidad y versatilidad.

En el proceso de CVD, las CNS se sintetizan en una amplia variedad de sustratos que normalmente contienen metales de transición del grupo 3d como el hierro, el cobalto y el níquel. Estos metales actúan como catalizadores para el crecimiento de CNS, y pueden depositarse en forma de película de espesor nanométrico sobre obleas de cuarzo o silicio que actúan como sustratos inertes, pero estos métodos de preparación de catalizadores son caros y difícilmente escalables [A. Dupuis, "The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review," Progress in Materials Science, vol. 50, nº 8, pág. 929–961, noviembre 2005]. Por otro lado, metales con diferentes morfologías, como los polvos metálicos o láminas/mallas metálicas, pueden utilizarse como sustratos autocatalíticos. El potencial de estos sustratos autocatalíticos de bajo coste quedó demostrado recientemente con la producción de un bosque de CNT verticalmente alineado sobre una película fina de carbono sintetizado directamente sobre una lámina de acero inoxidable [P. Romero, R. Oro, M. Campos, J. M. Torralba y R. Guzman de Villoria, "Simultaneous synthesis of vertically aligned carbon nanotubes and amorphous carbon thin films on stainless steel," Carbon, vol. 82, pág. 31–38, febrero 2015].

A pesar de que es bien conocida la posibilidad de sintetizar CNS sobre estos sustratos autocatalíticos, el control de la nanoestructura en crecimiento y su calidad constituye un desafío, puesto que estos sustratos evolucionan bajo las condiciones de síntesis durante el

CVD, en particular la exposición a temperaturas altas y atmósferas reactivas. Por ejemplo, los sustratos pueden sufrir fragmentación a consecuencia de la deposición de carbono tras un procedimiento que se conoce como carburización catastrófica o *metal dusting*, mediante el cual la superficie del metal se descompone en coque viéndose su integridad afectada durante el proceso de síntesis. Al mismo tiempo, las tasas de disociación de hidrocarburos y de deposición/difusión de carbono dependen de la orientación cristalográfica de la superficie, lo que representa otra fuente importante de deposición heterogénea.

Es bien conocido que el níquel se usa en la síntesis catalítica por CVD de CNT y grafeno. Cuando se deposita, por ejemplo, por técnicas de haz de electrones o pulverización catódica sobre un sustrato aislante, se pueden obtener partículas de tamaño nanométrico necesarias para el crecimiento de CNT. Cuando se utilizan sustratos en masa, las circunstancias son distintas porque la superficie se ve afectada continuamente por la evolución del conjunto. De hecho, las nanopartículas pueden no estar presentes en la superficie de los sustratos en masa en el momento que se introduce el hidrocarburo. En la parte superior de estas superficies planas, es más probable que crezcan capas de grafeno paralelas a la superficie en lugar de CNT.

La función de las superficies de níquel durante la deposición de carbono ha sido objeto de numerosos estudios, tanto relativos a la fragmentación del metal [D. J. Young, J. Zhang, C. Geers, y M. Schütze, "Recent advances in understanding metal dusting: A review," *Materials and Corrosion*, vol. 62, nº 1, pág. 7–28, enero 2011 y J. Zhang, P. Munroe, y D. J. Young, "Microprocesses in nickel accompanying metal dusting," *Acta Materialia*, vol. 56, nº 1, pág. 68–77, enero 2008] como al desarrollo de grafeno mediante CVD centrándose en los mecanismos a nanoescala que se dan en la superficie para la optimización de la síntesis [L. Patera, C. Africh, R. S. Weatherup, R. Blume, S. Bhardwaj, C. Castellarin-Cudia, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, G. Comelli, S. Hofmann y C. Cepek, "*In Situ* Observations of the Atomistic Mechanisms of Ni Catalyzed Low Temperature Graphene Growth," *ACS Nano*, vol. 7, nº 9, pág. 7901–7912, septiembre 2013]. No obstante, estos artículos no están relacionados con fibras de carbono. Se centran en la fragmentación de superficies de níquel o el crecimiento de una única capa de grafeno en la parte superior de láminas de Ni. A pesar de que el mecanismo de crecimiento de fibras sigue sin entenderse completamente, en los últimos años se han publicado algunos documentos acerca del procedimiento para obtener fibra de carbono:

En la publicación US 6143689 A, los autores presentan una mejora de los catalizadores para la producción de fibrillas mediante deposición química en fase de vapor (CVD) con hidrocarburos como gases de alimentación entre 400°C y 850°C. El catalizador mejorado consiste en hierro y al menos otro elemento del Grupo V (ej. molibdeno, wolframio o cromo), VII (ej. manganeso), o lantánidos (ej. cerio), depositados sobre un soporte, ej. alúmina y magnesia. Por consiguiente, son necesarios varios pasos para producir dicho catalizador. Además, dado el tamaño y la naturaleza bimetalica de este catalizador, los autores obtienen fibras pequeñas y heterogéneas, de hasta 75 nm, siendo el mejor rendimiento de 34,2.

En la publicación EP 1122344 A2, se usa la técnica de CVD junto con partículas metálicas catalíticas como el Fe, Co o una aleación que incluye al menos uno de estos metales. Se obtienen nanofibras de grafito pequeñas con diámetros de entre los 10 nm y 600 nm, con una estructura cilíndrica en la que láminas de grafito se disponían de forma cónica.

En la publicación US 6537515 B, se usaba un procedimiento de CVD utilizando una mezcla de gases CO/H₂ de aproximadamente 550°C a 670°C para la deposición de fibras de carbono directamente sobre un catalizador bimetalico en polvo de tamaño nanomicroométrico, elaborado por coprecipitación de soluciones acuosas. Prepararon los metales catalíticos seleccionándolos del grupo que consiste en hierro, hierro-cobre bimetalico, hierro-níquel bimetalico y también mezclas de óxido de cobalto y magnesio, obteniendo nanofibras de plaquetas de carbono (de hasta 22,4 nm) cuyas láminas de grafito estaban alineadas en una dirección prácticamente perpendicular al eje de crecimiento (eje longitudinal). Obtuvieron un rendimiento máximo de 45 gramos de nanofibras de plaquetas de carbono por cada gramo de catalizador.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe el procedimiento de obtención de fibras de carbono directamente sobre polvos esféricos comerciales con base de níquel de tamaño micrométrico dependiendo de la temperatura de síntesis usada. El crecimiento de estas fibras de carbono se asoció con la formación de cristales poliédricos, que puede representar formas de equilibrio del cristal o formas de Wulff de las partículas de níquel, que se componen de grandes caras o facetas que permiten el crecimiento de las fibras de carbono, muy probablemente por difusión superficial.

Las ventajas de este procedimiento se basan en el comportamiento catalítico del polvo con base de níquel bajo determinadas condiciones que permiten el crecimiento continuo de fibras de carbono durante periodos prolongados, con un consumo de masa de carbono del 40.000% de la masa catalítica tras 24 horas de producción. Este procedimiento permite

5 controlar la longitud de las fibras desde algunos μm hasta cientos de μm , así como la obtención de altísimos rendimientos de producción de fibras de carbono.

Un primer aspecto de la presente invención hace referencia a un procedimiento de obtención de fibras de carbono (en adelante "el procedimiento de la invención") que conlleva

10 el uso de partículas de níquel o de aleaciones de níquel de morfología poliédrica como catalizadores, teniendo dichas partículas un tamaño comprendido entre 0,1 μm y 100 μm .

En la presente invención, la expresión "morfología poliédrica" hace referencia a la geometría tridimensional de las micropartículas que están compuestas por al menos una cara plana

15 definida por un polígono regular o irregular con n lados, siendo $n = 3$ triángulos, $n = 4$ rectángulos, $n = 5$ pentágonos, $n = 6$ hexágonos, etc.

En una realización preferida, las partículas de níquel o de aleaciones de níquel tienen un tamaño de entre 1 μm y 10 μm .

20

En otra realización preferida, se usan partículas de níquel puro.

En general, la ventaja principal de utilizar micropartículas de níquel puro es que permite tiempos de síntesis mayores debido a que el catalizador sigue produciendo fibras de

25 carbono después de un tiempo prolongado, resultando en rendimientos de hasta 400 gramos de fibras de carbono por cada gramo de níquel (obtenido dividiendo la masa de carbono entre la masa de níquel).

1. El níquel evoluciona bajo las condiciones de la CVD hasta conseguir una morfología

30 poliédrica que permite que la fibra de carbono crezca de forma direccional en una estructura tipo pulpo, evitando cubrir el catalizador (envenenamiento del catalizador). Como consecuencia, el hidrocarburo gaseoso (fuente de carbono) puede llegar de forma continuada a la superficie de la partícula de níquel.

2. Como un catalizador de un solo elemento se evitan procesos no deseados que reducirían la actividad catalítica del níquel (como la difusión de carbono hacia el interior en los bordes de grano).

- 5 Preferiblemente, las aleaciones de níquel tienen un contenido de níquel superior al 30% en peso, preferiblemente entre 30% y 99,9% en peso.

En otra realización preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa de calentamiento de las partículas de níquel o de aleaciones de níquel en un intervalo de
10 temperatura de entre 520 °C y 580 °C bajo una atmósfera que comprende una fuente de carbono en un reactor.

Preferiblemente, el reactor es un reactor de deposición química en fase de vapor.

- 15 En la presente invención, la expresión “fuente de carbono” hace referencia a una sustancia compuesta de átomos de carbono y otros elementos, que con un tratamiento térmico reacciona con el catalizador (micropartículas de níquel o de aleaciones de níquel) y sufre una reacción de descomposición mediante la cual los átomos de carbono se separan del resto de elementos.

20 Preferiblemente, la fuente de carbono se selecciona de la lista que consiste en etano, etanol, ferroceno, monóxido de carbono, metano, acetileno, etileno, propileno, propano, butano, benceno, naftaleno, tolueno y una mezcla de ellos.

- 25 Preferiblemente, la atmósfera será una mezcla de gases que consiste en

- un gas portador inerte
- un gas reductor
- y una fuente de carbono

con una estequiometría que permita el tratamiento térmico del gas adecuado y la correcta
30 deposición de carbono.

Para la síntesis de fibras de carbono, es necesario seleccionar una cantidad adecuada de los gases que forman parte de la atmósfera indicada más arriba para aportar a la superficie del catalizador suficiente carbono como para permitir el crecimiento de fibras en un
35 momento dado. Por ejemplo, las atmósferas con una cantidad baja de fuente de carbono darían unos índices de crecimiento bajos, mientras que las atmósferas con una cantidad alta

de fuente de carbono conllevarían la desactivación de las partículas catalíticas, lo que resultaría en la terminación del crecimiento (envenenamiento del catalizador). En la presente invención, la ratio de flujo H_2/C_2H_4 es superior a 1 para evitar el envenenamiento del catalizador.

5

Preferiblemente, el gas portador inerte se selecciona de la lista que consiste en Ar, He o N_2 .

Preferiblemente, el gas reductor se seleccionará de la lista que consiste en H_2 o NH_3 .

10 En una realización preferida, las partículas de níquel o de aleaciones de níquel se colocan sobre un sustrato seleccionado de un material cerámico, un metal, carbono o una mezcla de los anteriores.

En otra realización preferida, las partículas de níquel o de aleaciones de níquel se
15 introducen de forma continua en el reactor mediante pulverización o flujo de gas.

Salvo que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados aquí tienen el mismo significado que les atribuyen los expertos del campo al que pertenece esta invención. Pueden utilizarse métodos y materiales similares o equivalentes a los aquí
20 descritos para la práctica de la presente invención. En las descripciones y reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no se entenderá como excluyente de otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Los expertos en la materia tendrán la oportunidad de observar objetos, ventajas y características adicionales de la invención mediante el análisis de la descripción o mediante la práctica de la invención. Los ejemplos e
25 imágenes siguientes se incluyen a título ilustrativo y no pretenden limitar en modo alguno la presente invención.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

Fig. 1 Imagen SEM y distribución del tamaño de las partículas de los polvos de níquel tal y como se reciben.

5

Fig. 2 Relación de masa de carbono-catalizador sintetizada a 530 °C, 680 °C y 830 °C frente al tiempo de síntesis en polvos de níquel hasta los 240 minutos.

Fig. 3 Relación de masa carbono-catalizador sintetizada a 530 °C, 680 °C y 830 °C. Después de casi 1400 minutos de síntesis.

10

Fig. 4 Imágenes SEM de los productos sintetizados a 530 °C (a), 680 °C (b) y 830 °C (c).

Fig. 5 Nanoestructuras obtenidas del níquel a 530 °C tras 360 minutos.

15

Fig. 6 Nanoestructuras obtenidas del níquel a 530 °C tras 1380 minutos. Las fibras en forma de pulpo crecieron hasta alcanzar una longitud de 100 µm.

Fig. 7 Nanoestructuras obtenidas del níquel a 680 °C y 830 °C tras 60 minutos.

20

Fig. 8 Espectro de Raman (a) y difracción de rayos X (b) de las muestras tal y como se sintetizaron a diferentes temperaturas.

Fig. 9 Difracción de rayos X de los polvos de níquel tal y como se recibieron (AR) y tal y como se sintetizaron a 530 °C, 680 °C y 830 °C.

25

Fig. 10 Imágenes TEM de los polvos de níquel tras la síntesis a 530 °C durante 1 minuto.

Fig. 11 Imágenes TEM de los productos sintetizados a 530 °C (a), 680 °C (b) y 830 °C (c).

30

Fig. 12 Nanoestructuras obtenidas del níquel a 530 °C, tras 60 minutos. Puede haber presencia de átomos de níquel en la fibra de carbono.

Fig. 13 Imágenes SEM de las secciones transversales de los polvos tras la síntesis a 530 °C (a) 680 °C (b) 830 °C (c) durante 60 minutos.

35

Fig. 14 Sección transversal del níquel tras la síntesis a 530 °C durante 60 minutos, que muestra una morfología con múltiples caras.

EJEMPLOS

5

Ejemplo 1. Síntesis de fibras de carbono

Se utilizaron polvos de níquel comercial Alfa Aesar (99,8%) como sustrato catalizador para la síntesis de nanoestructuras de carbono mediante CVD.

10

La **Fig. 1** muestra los polvos de níquel tal y como se recibieron. Los autores de la invención midieron el tamaño de 150 partículas mediante un SEM y encontraron un tamaño medio de partículas de $3,4 \pm 2,2 \mu\text{m}$, mientras que aproximadamente el 80% de las partículas era inferiores a $5 \mu\text{m}$.

15

Se colocó una masa controlada de 100 mg del catalizador en un recipiente de cerámica dentro de un reactor de CVD móvil tubular personalizado (Nabertherm, R50/250/12). Una vez sellado el reactor continuo, se hizo un lavado por barrido de todos los conductos conectados al sistema durante 10 minutos seguidos de otros 10 minutos adicionales con argón para desplazar el aire atrapado en el sistema. El horno subió hasta la temperatura de síntesis, con un flujo de 100/400 sccm de Ar/H₂ y manteniendo la muestra fuera de la zona de calentamiento.

20

Se utilizaron tres temperaturas de síntesis (530 °C, 680 °C, 830 °C). Una vez alcanzada la temperatura necesaria y estabilizada en la zona de reacción del horno, el horno se movió rápidamente (~3 s) hasta que la muestra se situó en el medio de la zona de calentamiento. En este punto tiene lugar el pretratamiento de los polvos durante 5 minutos bajo la misma atmósfera, pasando de la temperatura ambiente a la temperatura de síntesis. Tras este paso de pretratamiento del sustrato, se introdujo la mezcla reactiva de Ar/H₂/C₂H₄ (100/400/100 sccm) para proceder a la etapa de síntesis. Tras la etapa de síntesis, el horno se retiró de la zona de la muestra produciéndose un enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente (~15 °C/s de 800 °C a 600 °C). Durante el enfriamiento, se introdujo argón para purgar cualquier gas reactivo del sistema. La masa resultante se midió directamente en el recipiente tras la síntesis.

30

35

Se sintetizaron nanoestructuras de carbono directamente sobre polvos de níquel puro mediante deposición química en fase de vapor. El rendimiento de carbono (masa de carbono/masa de catalizador) que se muestra en la **Fig. 2**, mantiene una relación lineal con el tiempo de síntesis. Resulta interesante que el rendimiento de carbono sea inferior en la temperatura intermedia (680 °C) que en los 530 °C y 830 °C. En concreto, tras 240 minutos de síntesis, el rendimiento de carbono alcanzó un valor de 43 a 530 °C y de 9 a 830 °C, mientras que a 680 °C apenas llegó al 0,2 independientemente del tiempo de síntesis. En estas últimas muestras, los polvos se convirtieron en una pieza rígida, pareciendo haber sufrido una sinterización parcial. Se llevó a cabo una síntesis más larga durante 23 h a 530 °C, para identificar una posible disminución de la actividad catalítica de los polvos de níquel y, sorprendentemente, se obtuvo un rendimiento superior a 400, lo que sugiere que las partículas de níquel continúan su actividad catalítica durante periodos más prolongados.

Fig. 3 Relación de masa carbono-catalizador sintetizada a 530 °C, 680 °C y 830 °C. Tras casi 1400 minutos (23 h) de síntesis, se obtuvieron 165 mg de estructuras tipo pulpo a partir de 0,4 mg de polvo de níquel, lo que representa un aumento de la masa de aproximadamente 40.000%.

Ejemplo 2. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido

Las nanoestructuras de carbono sintetizadas en polvos de níquel durante 60 minutos se analizaron mediante microscopio SEM (**Fig. 4**).

La síntesis a 530 °C produjo estructuras tipo pulpo (**Fig. 4 a**) formadas por entre 2 y 8 brazos de fibras de carbono con un ancho de 300 nm a 2 µm y una longitud de 20 µm, dependiendo de la partícula en la que hubiesen crecido; las partículas de níquel de mayor tamaño produjeron un mayor número de brazos. La longitud de los brazos se controló mediante el tiempo de síntesis y alcanzó valores de aproximadamente 100 µm tras 23 h de síntesis. En estas condiciones, se obtuvo un aumento de la masa de aproximadamente 400 veces la masa del catalizador.

A 680 °C, no se sintetizaron fibras de carbono en los polvos de níquel (**Fig. 4 b**), en línea con el bajo rendimiento de carbono que se observó en todos los experimentos a 680 °C.

Por último, cuando la síntesis se llevó a cabo a 830 °C, se formó una gran cantidad de nanopartículas metálicas dentro de una matriz de carbono (**Fig. 4 c**).

La **Fig. 5** muestra las nanoestructuras obtenidas a partir del níquel a 530 °C tras 360 minutos. El catalizador de níquel se identifica en las imágenes como una partícula brillante en medio de las fibras de carbono. Se observó con claridad la morfología poliédrica de las partículas de níquel, que puede ser el resultado de un efecto sinérgico entre la expulsión continua de átomos de níquel (carburización catastrófica atómica o *atomic metal dusting*) y la evolución del cristal hasta alcanzar una forma de cristal en equilibrio o forma de Wulff (ECS o *equilibrium crystal shape* en inglés) desde las partículas esféricas iniciales hasta las partículas con múltiples caras finales. La morfología de las caras del catalizador de níquel se reproducía en las fibras de carbono en crecimiento.

La **Fig. 6** muestra nanoestructuras obtenidas del níquel a 530 °C tras 1380 minutos. Las fibras en forma de pulpo crecieron hasta alcanzar una longitud de 100 µm.

La **Fig. 7** muestra las nanoestructuras obtenidas del níquel a 680 °C y 830 °C tras 60 minutos.

Se llevó a cabo un análisis de Raman y de difracción de rayos X en los polvos tal y como se encontraban tras la síntesis para comparar la calidad del grafito obtenido en diferentes condiciones de síntesis. Tal y como se esperaba, se observó una mejora de la calidad del grafito con el aumento de la temperatura de síntesis. Tanto la banda D (relativa al desorden en el grafito, $\sim 1.350 \text{ cm}^{-1}$) como la banda G (relativa al orden en el grafito $\sim 1.580 \text{ cm}^{-1}$) de Raman estuvieron presentes en todas las condiciones de CVD analizadas (**Fig. 8 a**). La disminución de la intensidad de la banda D en comparación con la banda G, su anchura de banda a media altura, y la aparición de la banda 2D a unos 2.680 cm^{-1} , son todo signos del aumento de la calidad del grafito con la temperatura. El análisis de XRD confirmó este efecto de reducción de anchura de banda a media altura (002) del pico de grafito, a aproximadamente $26,5^\circ$ (**Fig. 8 b**).

Fig. 9 XRD en los polvos de níquel tal y como se recibieron (AR) y tal y como se sintetizaron a 530 °C, 680 °C y 830 °C.

Ejemplo 3. Caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión

La microscopía de transmisión de electrones ayudó a entender la forma en la que el carbono se depositaba en la superficie del polvo de níquel, así como la evolución del metal durante la CVD. Por ejemplo, la **Fig. 10** muestra la deposición de polvos de níquel tras la síntesis

durante 1 minuto a 530 °C. Como se puede observar con claridad, se encontró una capa de carbono sobre la superficie de las partículas de níquel. Esta capa de carbono consistía en una cubierta de carbono grafitico cuyos planos se depositan paralelos a la superficie del níquel. A medida que la CVD avanza hasta los 60 minutos a 530 °C, las fibras de carbono se desarrollan sobre las partículas de níquel, formando estructuras en forma de pulpo tal y como se ha mostrado antes en las imágenes de SEM (**Fig. 11 a**). Como los planos del grafito son perpendiculares al eje de las fibras, estas estructuras tipo pulpo se conocen también como fibras de plaquetas de carbono.

La CVD a 680 °C tuvo como resultado el recubrimiento por completo los polvos de níquel en lugar de la generación fibras (**Fig. 11 b**). Esta cobertura grafitica, con un grosor de unos 100-200 nm tras 60 minutos de síntesis, explica el bajo rendimiento de carbono medido y que dotó a esta muestra del aspecto sinterizado que se ha mencionado anteriormente.

Por último, los polvos de níquel sufrieron fragmentación durante la CVD a 830 °C produciendo nanopartículas “núcleo-cubierta” de níquel-grafito de hasta 1 µm (**Fig. 11 c**). Estas cubiertas de grafito parecen producirse/separarse de forma intermitente a lo largo de la fase de síntesis, tal y como muestran las estructuras carbonosas surgidas de las nanopartículas de níquel. Se quiere destacar en este punto que el tamaño de los polvos originales era mayor que el de las nanopartículas “núcleo-cubierta” de níquel-grafito.

La **Fig. 12** muestra las nanoestructuras obtenidas del níquel a 530 °C durante 60 minutos. Algunos átomos de níquel pueden estar presentes dentro de las fibras, muy probablemente como consecuencia de su extracción continua de las caras en las que crecen los brazos de carbono. La señal de Cr correspondía al soporte de la muestra del microscopio TEM y la de Si es consecuencia del cristal sobre el que se llevó a cabo los ultrasonidos de los polvos para la preparación de la muestra del TEM.

Ejemplo 4. Caracterización mediante análisis de sección transversal

Se llevó a cabo un estudio centrado en el comportamiento de fragmentación de los polvos de níquel en condiciones de CVD a 530 °C, 680 °C y 830 °C. A 530°C, las partículas de níquel presentaban morfologías poliédricas tal y como muestra la **Fig. 13a**; las estructuras en forma de pulpo formadas por fibras de carbono crecen sobre las caras de esas partículas de níquel. Al aumentar la temperatura de síntesis a 680 °C, los polvos de níquel mostraban forma esférica (**Fig. 13 b**). Por último, la superficie del níquel sufría fragmentación a 830 °C

(**Fig. 13 c**), lo que explica la producción de nanopartículas “núcleo-cubierta” de níquel-grafito a esta temperatura.

La **Fig. 14** muestra la sección transversal del níquel tras la síntesis a 530 °C durante 60 minutos, presentando una morfología de múltiples caras.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de fibras de carbono que conlleva el uso de partículas de níquel o de aleaciones de níquel de morfología poliédrica como catalizadores, teniendo
5 dichas partículas un tamaño entre 0,1 μm y 100 μm .
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que las partículas de níquel o de aleaciones de níquel tienen un tamaño de partículas entre 1 μm y 10 μm .
- 10 3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que se utilizan partículas de níquel puro.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las aleaciones de níquel tienen un contenido de níquel superior al 30% en peso.
- 15 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente 4, en el que las aleaciones de níquel tienen un contenido de níquel de entre 30% en peso y 99,9% en peso.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el
20 procedimiento comprende la etapa de calentar las partículas de níquel o de aleaciones de níquel en un intervalo de temperatura de entre 520 $^{\circ}\text{C}$ y 580 $^{\circ}\text{C}$ bajo una atmósfera que comprende una fuente de carbono en un reactor.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que la atmósfera
25 comprende:
 - un gas portador inerte
 - un gas reductor
 - y una fuente de carbono.
- 30 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que el gas portador inerte se selecciona de la lista que consiste en Ar, He o N_2 .
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que el gas reductor se selecciona de la lista que consiste en H_2 o NH_3 .

35

10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la fuente de carbono se selecciona de la lista que consiste en etano, etanol, ferroceno, monóxido de carbono, metano, acetileno, etileno, propileno, propano, butano, benceno, naftaleno, tolueno y una mezcla de ellos.

5

11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las partículas de níquel o de aleaciones de níquel se colocan sobre un sustrato.

10 12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las partículas de níquel o de aleaciones de níquel se introducen de forma continuada en el reactor mediante pulverización o flujo de gas.

FIG. 1

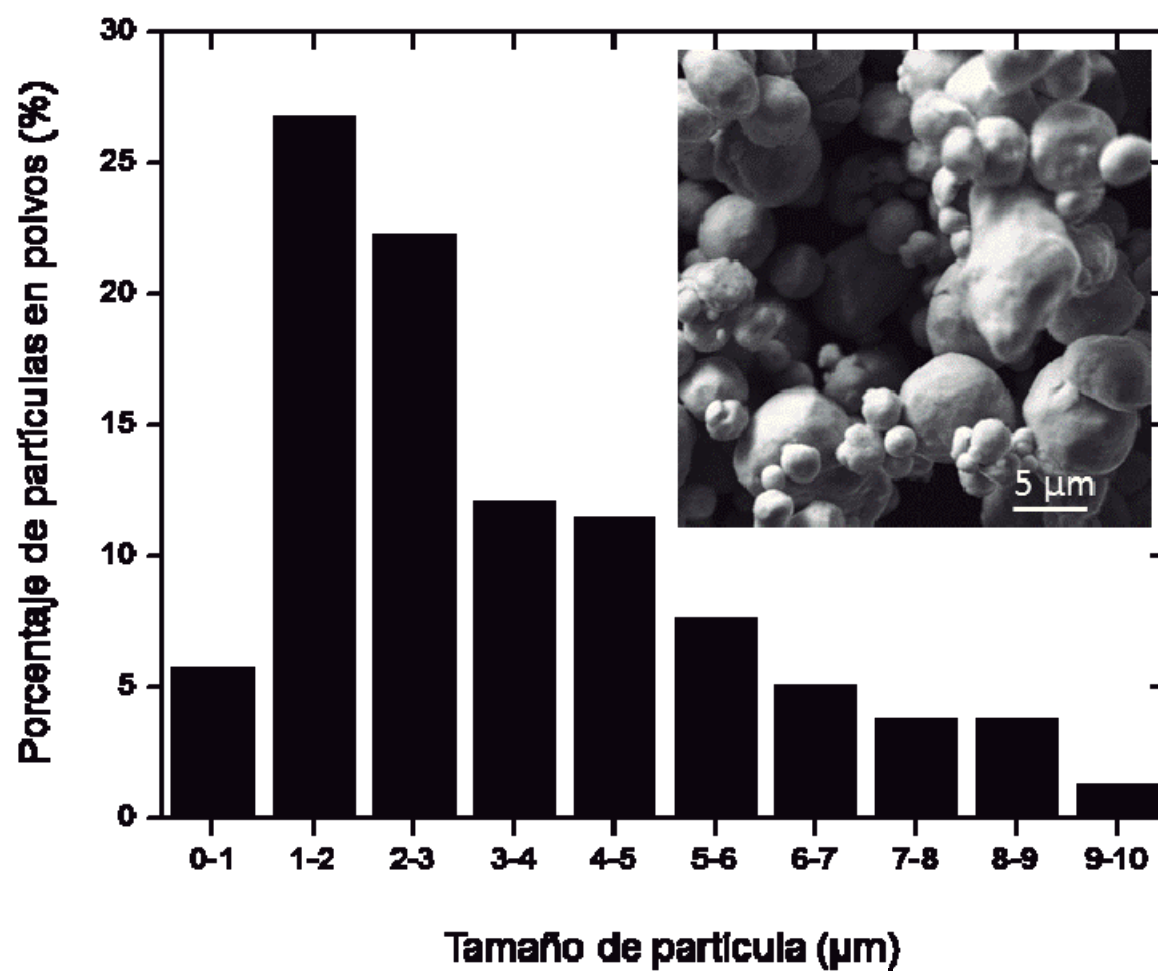


FIG. 2

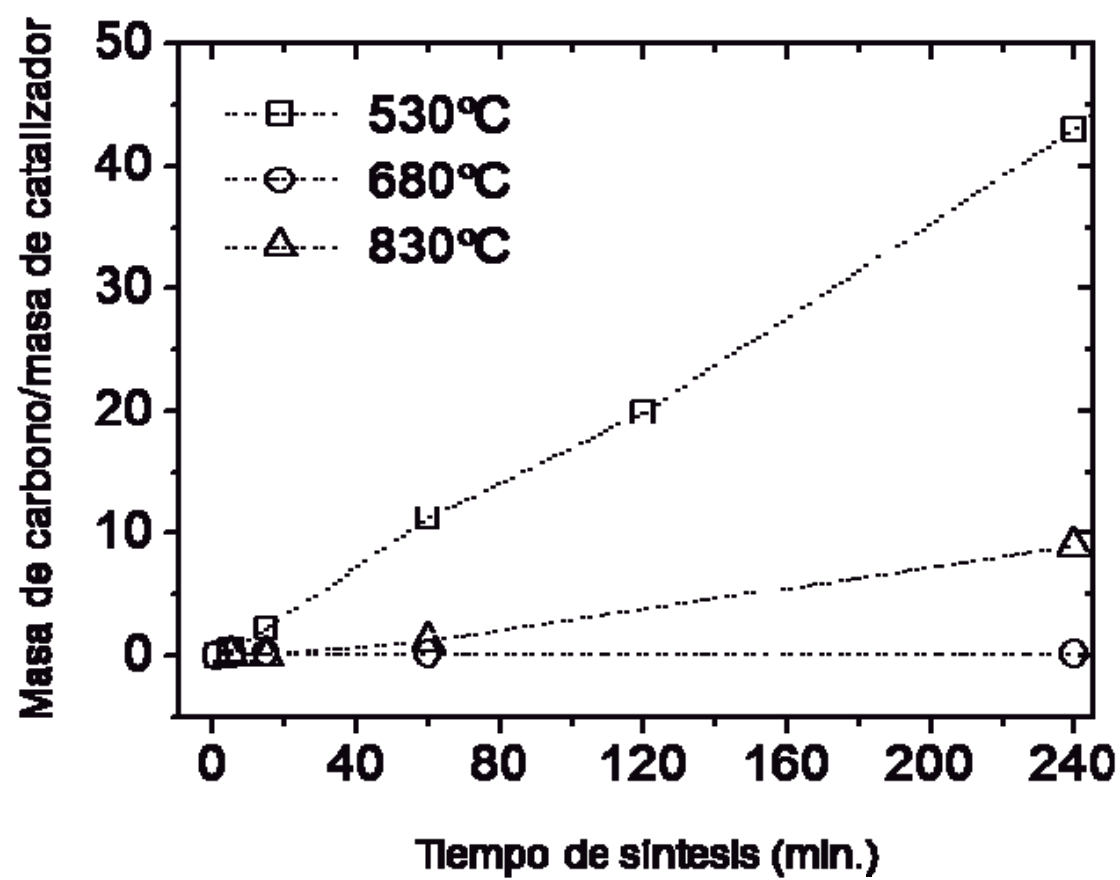


FIG. 3

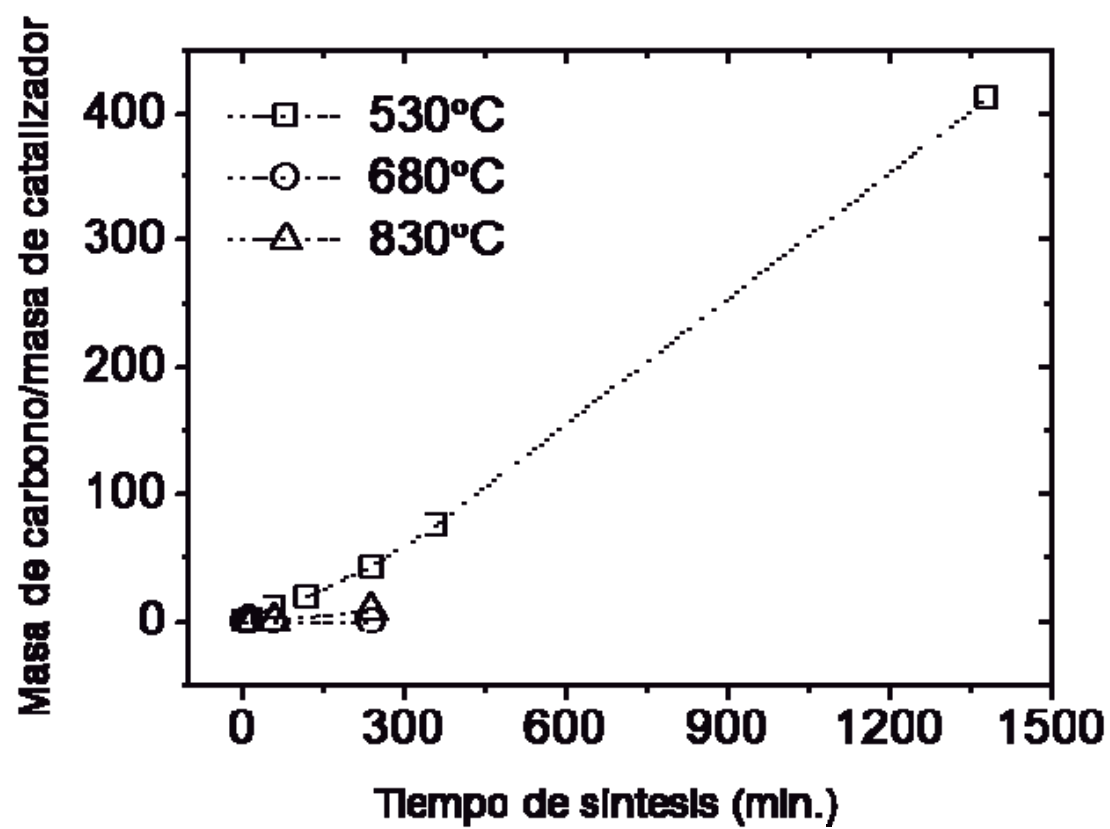


FIG. 4

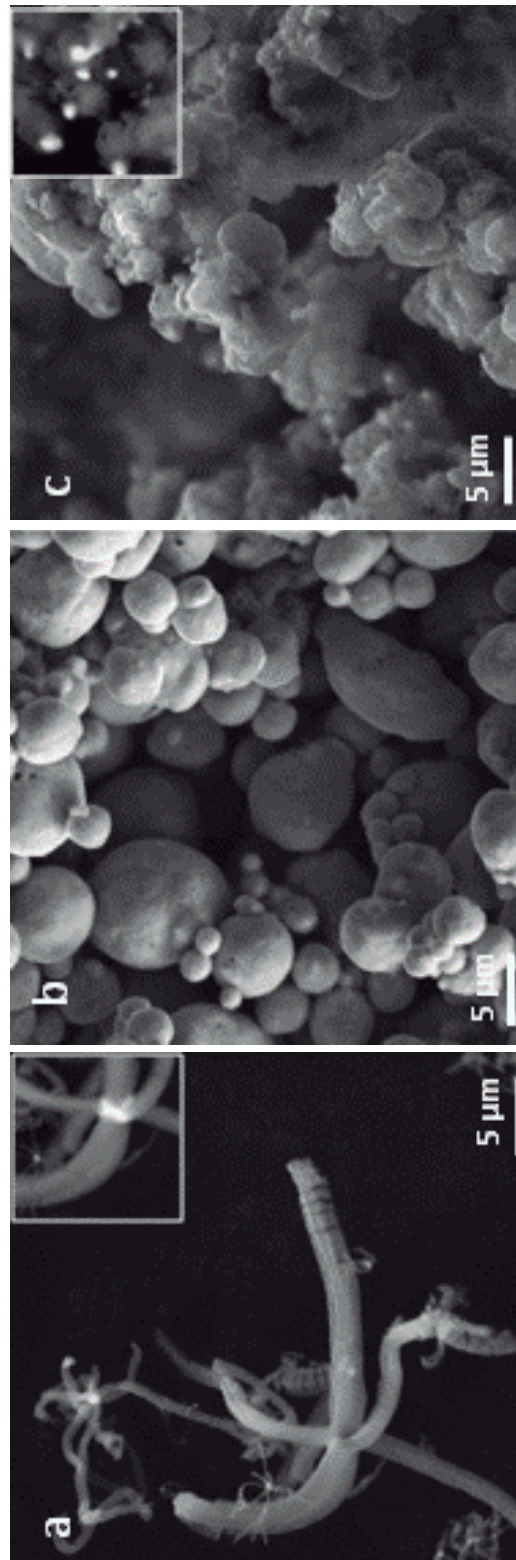


FIG. 5

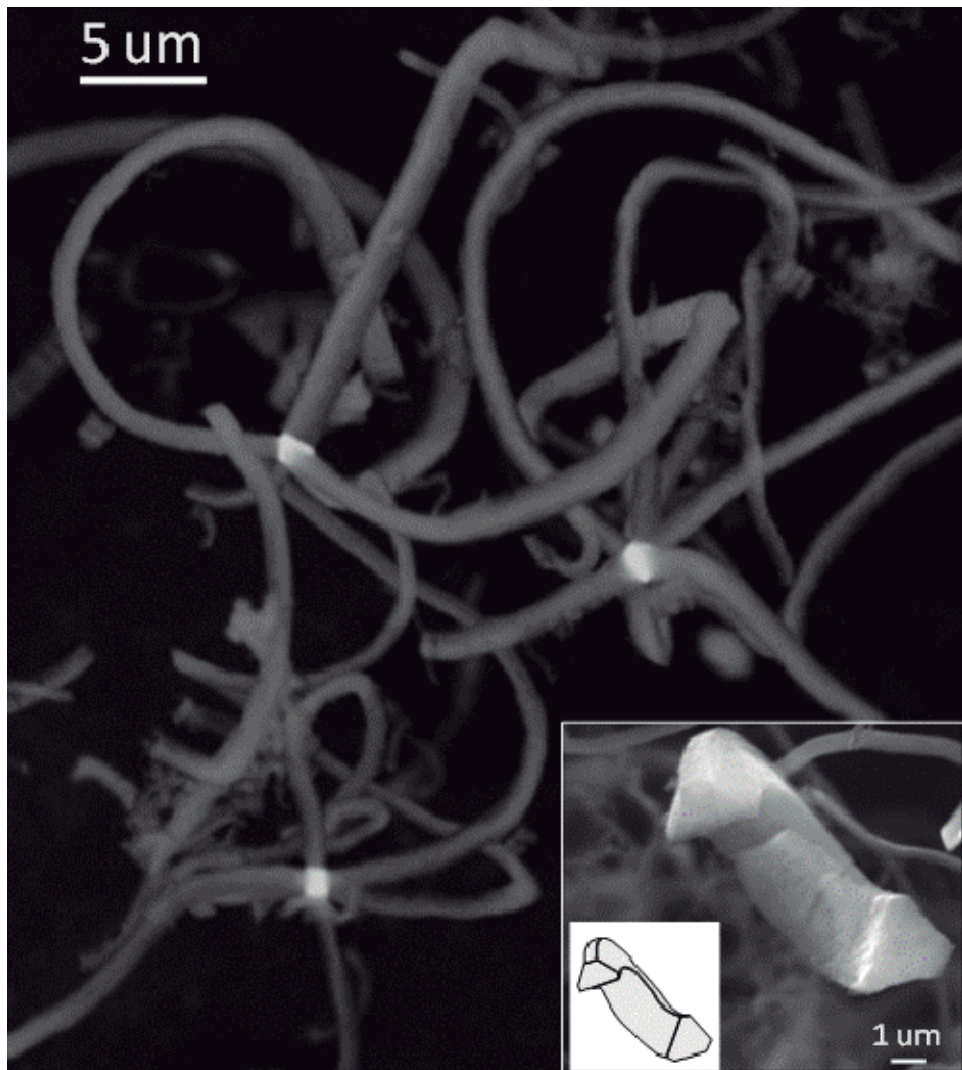


FIG. 6

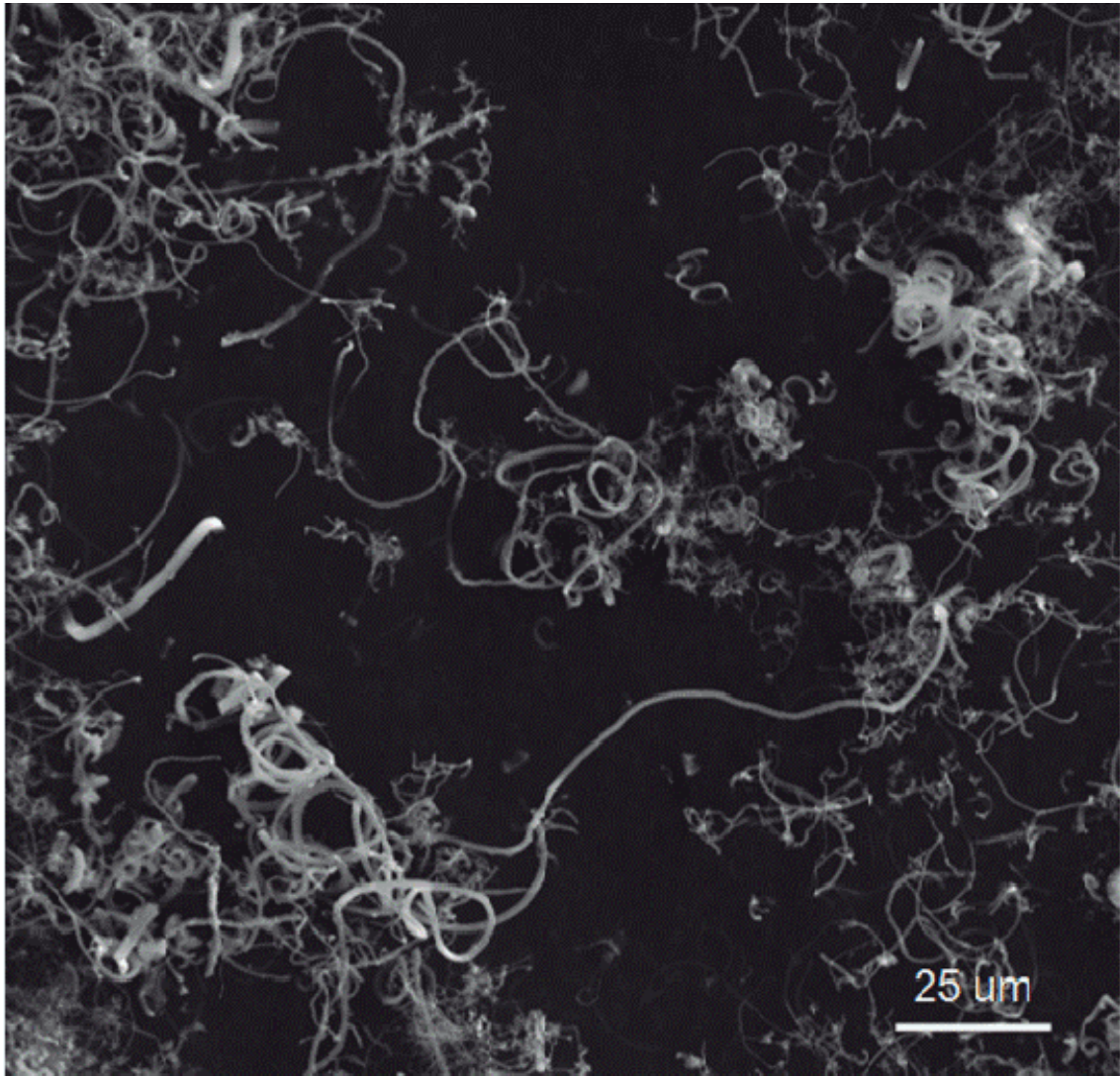


FIG. 7

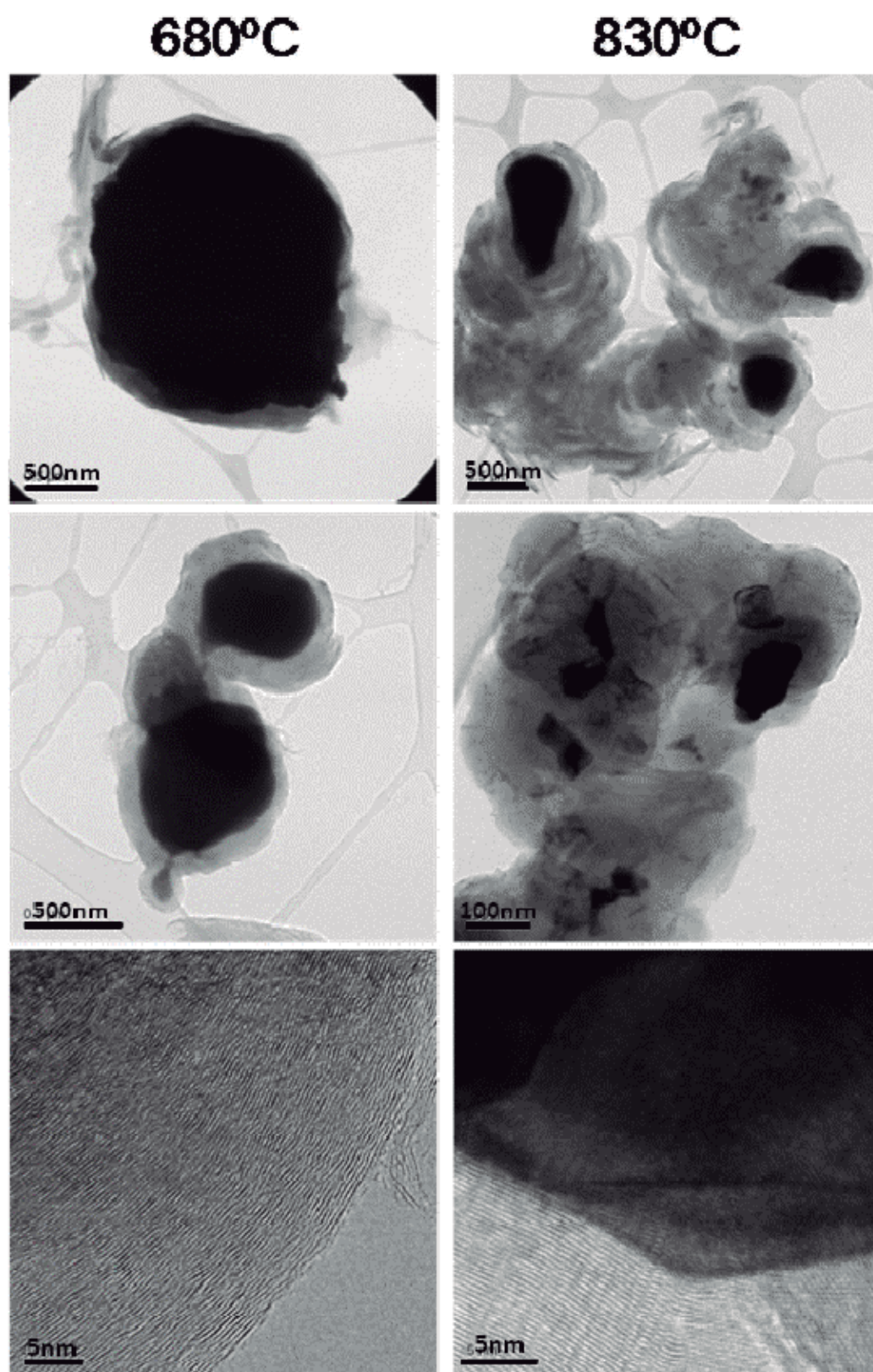


FIG. 8

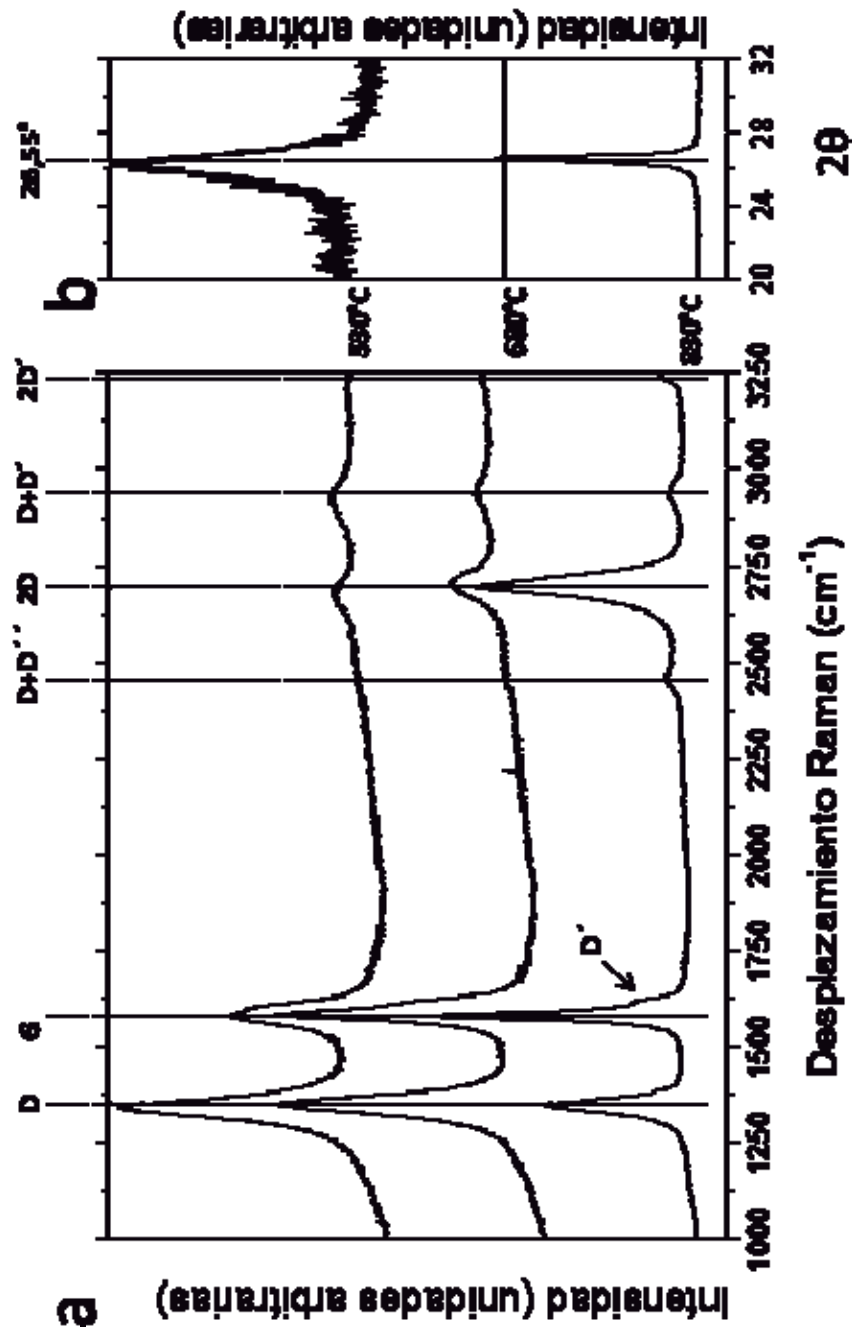


FIG. 9

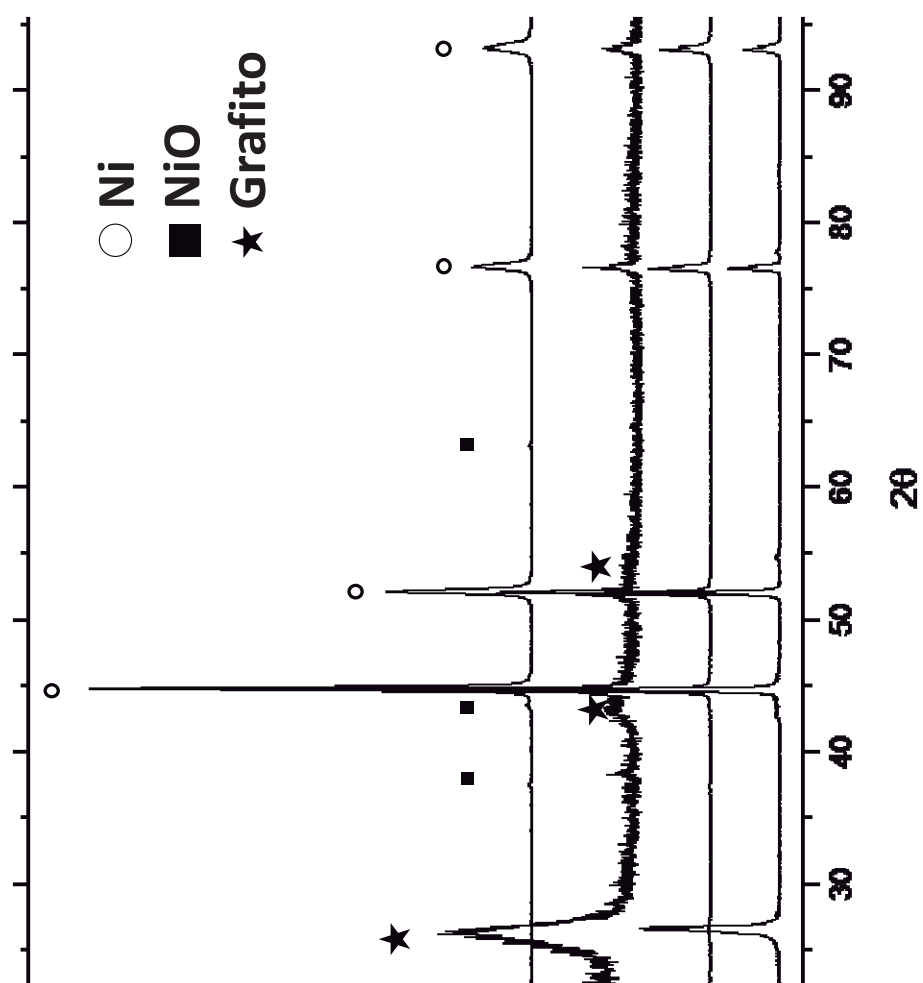


FIG. 10

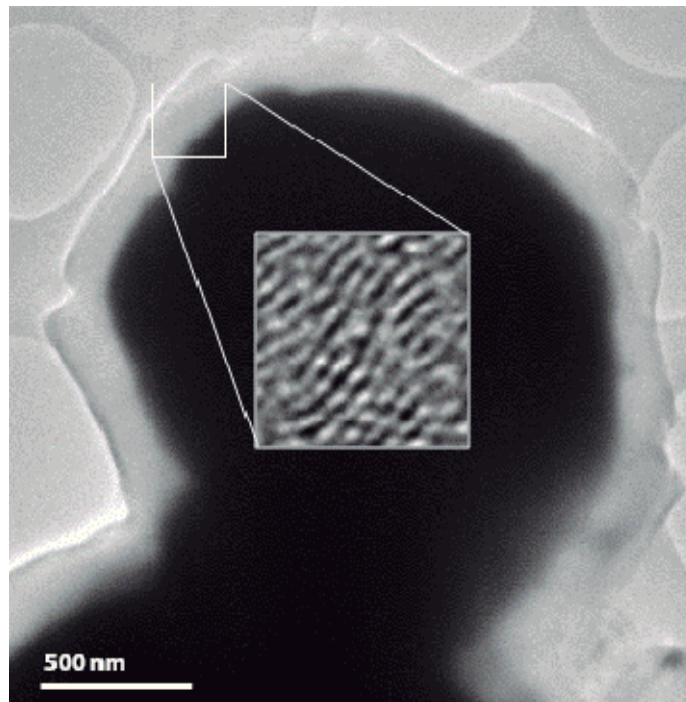


FIG. 11

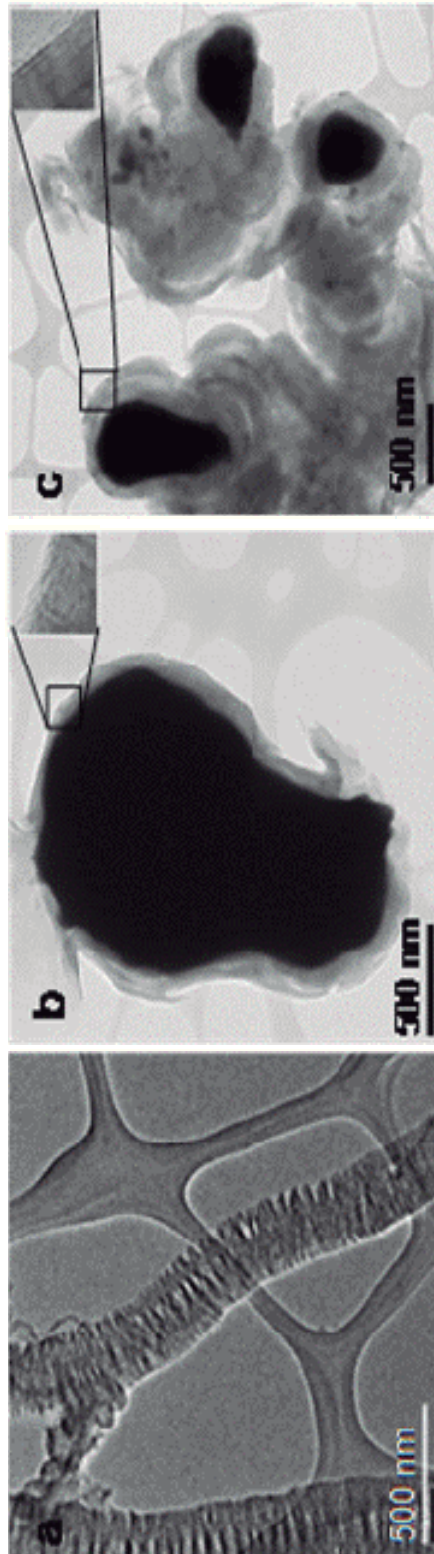


FIG. 12

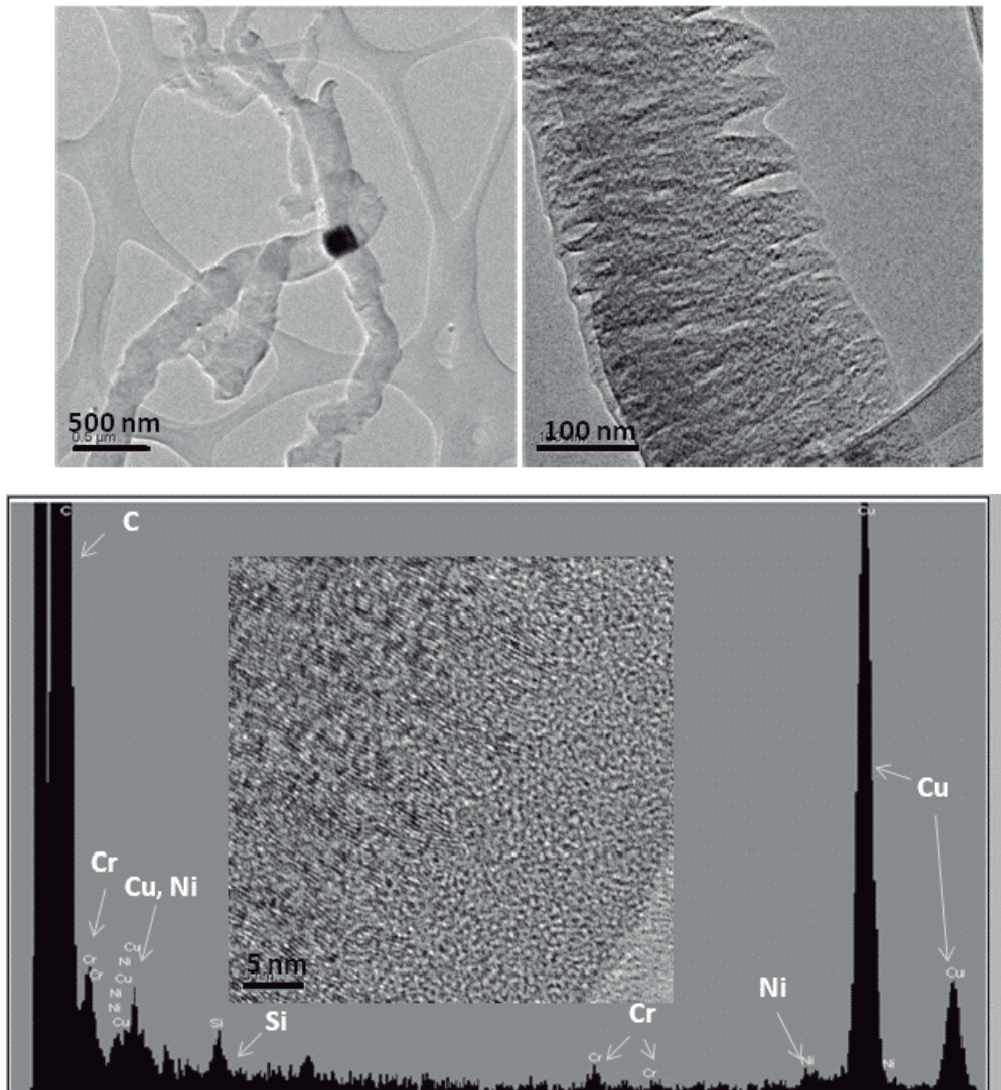


FIG. 13

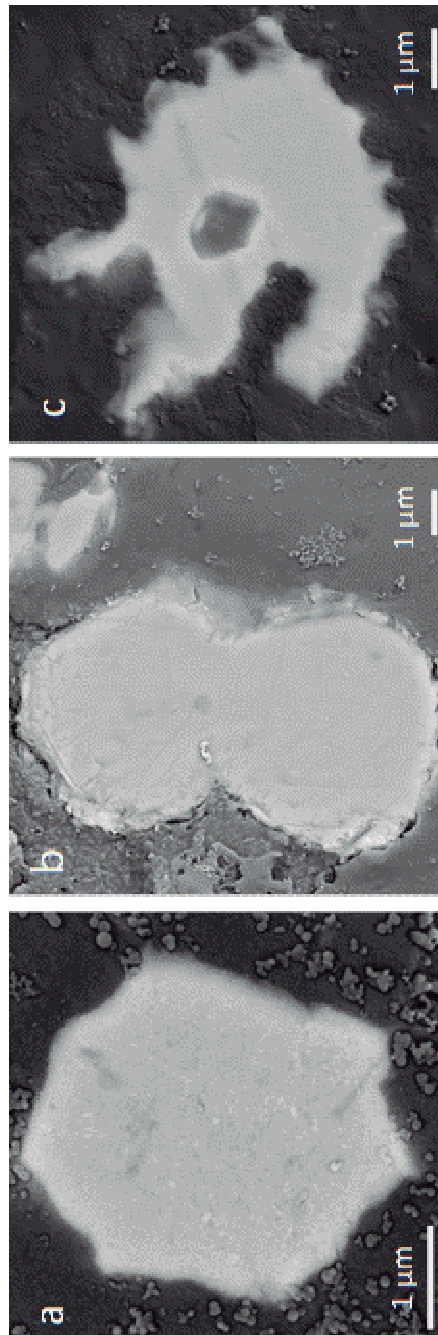
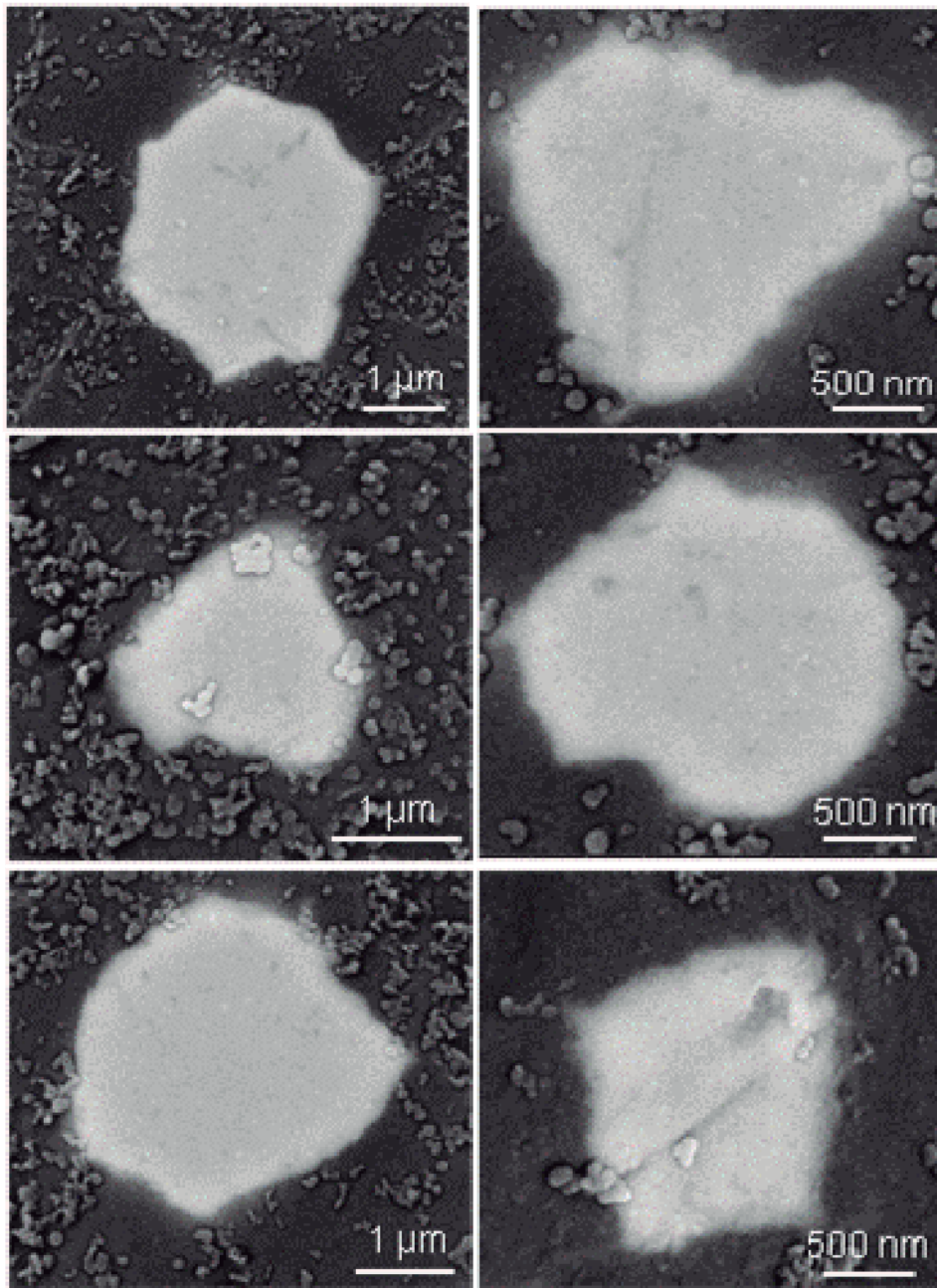


FIG. 14





- ②① N.º solicitud: 201530731
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.05.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	TOEBES M L et al. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers. Catalysis Today, 01.11.2002, Vol.76, N° 1, páginas: 33-42. 1. Introduction, 2. Experimental, 4. Discussion.	1-12
X	LEE C J et al. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition. Chemical Physics Letters, 10.07.2002, Vol. 360, N°: 3-4, páginas: 250-255. 1. Introduction, 2. Experimental, Tabla 1.	1,3-5,11
A	US 2003181328 A1 (HWANG CHIEN-LIANG et al.) 25.09.2003, párrafos [0008],[0012-0016],[0031-0033],[0035-0038],[0040-0045].	1-12
A	SATO S et al. Growth of diameter-controlled carbon nanotubes using monodisperse nickel nanoparticles obtained with a differential mobility analyzer. Chemical Physics Letters, 05.12.2003, Vol. 382, N° 3-4, páginas: 361-366. 1. Introduction, 2. Experimental.	1-12
A	JEONG N et al. Growth of filamentous carbon by decomposition of ethanol on nickel foam: Influence of synthesis conditions and catalytic nanoparticles on growth yield and mechanism. Journal of catalysis, 10.12.2008, Vol. 260, N° 2, páginas: 217-226. 1. Introduction, 2. Experiments.	1-12
A	XU, J. Y., et al. Structural characterization of carbon nanomaterial film in situ synthesized on various bulk metals. Journal of Spectroscopy, 19.06.2014, Vol. 2014, páginas 1-6. 1. Introduction, 2. Experimental details.	1-12
A	YAMADA Y et al. Carbon nanofiber formation on iron group metal loaded on SiO ₂ . Diamond and related materials, 01.04.2006, Vol.15, N° 4-8, páginas: 1080-1084. 1. Introduction, 2. Experimental.	1-12
A	PIERSON H O. Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications. William Andrew, 1999. Capítulo 5.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.04.2016

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B31/02 (2006.01)**D01F9/127** (2006.01)**B01J23/755** (2006.01)

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

C01B, D01F, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, INSPEC, XPESP, COMPENDEX.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.04.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 12	SI
	Reivindicaciones 1-11	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-12	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	TOEBES M L et al. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers.	01.11.2002
D02	LEE C J et al. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition.	10.07.2002

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

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de fibras de carbono en el que se usan partículas de níquel de un tamaño entre 0.1-100 μm como catalizador.

El documento D01 se considera el más próximo del estado de la técnica al objeto de la invención y divulga un procedimiento de obtención de nanofibras de carbono por descomposición catalítica de una fuente gaseosa de carbono en el que se utiliza como catalizador níquel soportado sobre sílice o bien partículas de níquel no soportadas de tamaño micrométrico (0.05-1 μm). El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 550°C en una atmósfera en la que se incluye una fuente de carbono elegida entre metano, monóxido de carbono y eteno, este último preferido en el caso de trabajar con partículas de níquel micrométricas como catalizador, un gas reductor (Hidrógeno) y un gas portador inerte (Argón) (Ver 1. Introduction, 2. Experimental, 4. Discussion).

De este modo, las características de las reivindicaciones 1-10 han sido divulgadas idénticamente en el documento D01 y no son nuevas a la luz del estado de la técnica conocido (Art. 6 LP).

Las reivindicaciones 11 y 12, relativas a la disposición de las partículas de catalizador sobre un sustrato y a la forma de operación en continuo respectivamente, no cumplen con el requisito de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en D01 por tratarse de prácticas ampliamente conocidas en el campo técnico de la síntesis por deposición química en fase vapor (Art. 8 LP).

Por otro lado, el documento D02 divulga un procedimiento de obtención de nanotubos de carbono mediante deposición química en fase vapor donde se utilizan como catalizador partículas de tamaño medio 0.1 μm de hierro, cobalto o níquel formadas tras el tratamiento superficial de una película de dichos metales depositada sobre un sustrato de sílice. Se utiliza como fuente de carbono acetileno y la reacción se desarrolla a una temperatura de 950°C. (Ver 1.Introduction, 2.Experimental, Tabla 1). De este modo, el objeto de las reivindicaciones 1,3-5 y 11 carece de novedad según lo divulgado en el documento D02 (Art. 6 LP).