

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 975**

51 Int. Cl.:

C01B 32/16	(2007.01)	B01J 35/00	(2006.01)
C01B 32/162	(2007.01)		
B01J 23/745	(2006.01)		
B01J 37/08	(2006.01)		
D01F 9/12	(2006.01)		
D01F 11/14	(2006.01)		
D01F 9/133	(2006.01)		
D01F 9/127	(2006.01)		
B82Y 40/00	(2011.01)		
B82Y 30/00	(2011.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2011 PCT/GB2011/001549**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12059716**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2011 E 11785758 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2635523**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de nanotubos de carbono**

30 Prioridad:

02.11.2010 GB 201018498

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

08.05.2019

73 Titular/es:

**CAMBRIDGE ENTERPRISE LIMITED (100.0%)
The Old Schools, Trinity Lane
Cambridge CB2 1TN, GB**

72 Inventor/es:

**SUNDARAM, RAJYASHREE;
KOZIOL, KRZYSZTOF KAZIMIERZ;
LEKAWA-RAUS, AGNIESZKA EWA y
WINDLE, ALAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 711 975 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

Procedimiento de fabricación de nanotubos de carbono

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de nanotubos de carbono. La presente invención tiene aplicación particular, aunque no exclusiva, en la fabricación de componentes tales como conductores eléctricos. Conductores eléctricos adecuados incluyen alambres (por ejemplo, para motores eléctricos) y cables (por ejemplo, para transmitir energía eléctrica).

Técnica relacionada

- 10 Los nanotubos de carbono son alótropos de carbono, que son tubulares y tienen típicamente un diámetro que se encuentra en el intervalo nanométrico. Los átomos de carbono de un nanotubo de carbono está cada uno covalentemente unido a otros tres átomos de carbono, para crear un enrejado "hexagonal" que forma una pared del tubo. Por consiguiente, se puede pensar en un nanotubo de carbono como una lámina de grafeno "enrollada". Los nanotubos de carbono de una sola pared tienen una sola capa de átomos de carbono. Los nanotubos de carbono de
15 doble pared o multipared tienen dos o más capas de átomos de carbono, respectivamente. La quiralidad de los nanotubos de carbono puede variar, dependiendo de la orientación del enrejado hexagonal de la lámina de grafeno nocional con respecto al eje del tubo. La quiralidad del nanotubo de carbono se entenderá bien por un experto en la materia. Por ejemplo, los nanotubos de carbono pueden tener una quiralidad con estructura de brazo de silla o quiralidad con estructura zigzag. Los nanotubos de carbono con un intermediario de quiralidad con
20 estructura de brazo de silla y una quiralidad con estructura zigzag se refieren, en general, como nanotubos de carbono quirales.

- Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los nanotubos de carbono con estructura de brazo de silla de una sola pared son eléctricamente conductores, independientemente de su diámetro (es decir, se cree que todos los nanotubos de carbono con estructura de brazo de silla con una sola pared son metálicos). Los nanotubos de
25 carbono con estructura zigzag y quirales pueden ser metálicos o semiconductores.

(Las propiedades y quiralidad de los nanotubos, tales como propiedades semiconductoras y metálicas, se explican en detalle en la Referencia 4, que se incorpora en el presente documento como referencia en su totalidad.)

- La producción de materiales de nanotubos de carbono en masa resulta de particular interés. Tales materiales de nanotubos de carbono tienen propiedades particularmente beneficiosas, tales como densidad relativamente baja y
30 alta resistencia.

- El documento WO2008/132467 describe nanotubos de carbono densificantes para mejorar la eficacia del embalaje de nanotubos de carbono, para proporcionar una fibra o película. Por ejemplo, se puede aplicar un agente potenciador de la densidad tal como benceno de divinilo a los nanotubos de carbono, para mejorar el embalaje de los nanotubos de carbono, que proporciona un material más resistente. Las fibras y películas descritas en el
35 documento WO2008/132467 pueden tener al menos un metro de longitud.

- De manera similar, Koziol y col.¹ han descrito la producción de fibras de nanotubos de carbono con una alta resistencia específica y una alta rigidez específica. El presente documento describe la producción de nanotubos de carbono mediante deposición de vapor químico (DVQ). En los procedimientos descritos, el "aerogel" resultante de nanotubos de carbono se extrae en una fibra, que se somete a través de un chorro de vapor de acetona para
40 potenciar su densificación. Se emplea una velocidad de enrollamiento de hasta 20 m min⁻¹ para extraer la fibra.

- Motta y col.² han descrito el efecto del azufre como un promotor de la formación de nanotubos de carbono. Describen el uso de tiofeno como un precursor de azufre en la DVQ térmica catalizada por hierro, para producir nanotubos con un diámetro de entre 4 nm y 10 nm, que eran típicamente de doble pared. Las partículas de catalizador de hierro eran de aproximadamente 5 nm a 10 nm. El aerogel resultante se extrajo en una fibra, con una
45 velocidad de enrollamiento de 20 m min⁻¹. Motta y col. dan a conocer una elevada tasa de crecimiento de nanotubos de carbono de hasta 0,1 a 1 mm s⁻¹. Cheng y col⁶ dan a conocer la preparación de SWNT con un procedimiento de catalizador flotante mediante el uso de tiofeno como promotor del crecimiento.

- Los materiales de carbono producidos mediante los procedimientos descritos en estos documentos incluyen una mezcla de nanotubos de carbono con una amplia distribución de diámetros con una amplia distribución de
50 quiralidades (incluida estructura de brazo de silla, zigzag y quiralidades intermedias). El aumento del grado de control de la formación del nanotubo de carbono proporcionaría un superior control de las propiedades de los materiales de carbono resultantes producidos, pero aunque muchos investigadores se han esforzado en proporcional tal control, los presentes inventores no conocen ninguna divulgación de proceso reciente significativa en este área.

- 55 **Sumario de la invención**

Los presentes inventores han concebido la presente invención para abordar uno o más de los anteriores problemas.

- Los presentes inventores se han dado cuenta que asegurando un estrecho control del tamaño de las partículas del catalizador en la formación en fase gaseosa de los nanotubos de carbono, por ejemplo, en deposición de vapor químico (DVQ), es posible controlar el diámetro de los nanotubos de carbono producidos. Los nanotubos de carbono resultantes típicamente muestran quiralidad con estructura de brazo de silla y tienen típicamente propiedades metálicas. Los nanotubos de carbono producidos en este procedimiento forman fácilmente materiales en masa, por ejemplo, mediante los procedimientos de densificación descritos por Koziol y col¹.
- Por tanto, los presentes inventores han demostrado, por primera vez, que es posible producir un material de carbono eléctricamente conductor en forma en masa, que incluye un intervalo de tamaño estrecho de nanotubos de carbono de pequeño diámetro.
- Por consiguiente, en un primer aspecto preferente, se proporciona un material de carbono que comprende nanotubos de carbono, en el que al menos el 70 % en número de los nanotubos de carbono tienen un diámetro en el intervalo de 1 nm a 2,5 nm.
- El término "material" en el presente documento se refiere a una sustancia que tiene la forma de un sólido y que tiene existencia independiente, en el sentido de que no necesita ser soportado por un sustrato. Por tanto, el material puede ser autoportante (o, más generalmente, capaz de ser autoportante). Sin embargo, los materiales de la invención pueden cooperar con otros materiales (tales como sustratos) para proporcionar los materiales con una funcionalidad adicional.
- El material de carbono se proporciona preferentemente en la forma de al menos una fibra. La fibra comprende típicamente un muy gran número de nanotubos de carbono.
- El material de carbono tiene preferentemente una conductividad de al menos $0,7 \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ en al menos una dirección (a temperatura ambiente). Preferentemente, el material de carbono comprende al menos el 75 % en peso de nanotubos de carbono. El material de carbono puede ser, por ejemplo, una fibra o una película. Puede tener al menos una dimensión superior a 0,5 m.
- En un segundo aspecto preferente, la presente descripción proporciona un procedimiento para producir nanotubos, comprendiendo el procedimiento las etapas definidas en la materia objeto de la reivindicación 1.
- La significancia de poner en contacto partículas de catalizador flotantes con la fuente de carbono en fase gaseosa es que, al menos durante la formación de los nanotubos de carbono, las partículas del catalizados no se soportan sobre un sustrato sino que, en cambio, se mantienen (por ejemplo, suspendidas) dentro un gas.
- El documento WO2010/014650 da a conocer la preparación de nanotubos de carbono de una sola pared metálicos. El presente documento describe partículas de catalizador que contienen Fe dispersantes sobre un sustrato, a continuación el tratamiento de las partículas del catalizador para obtener el tamaño de partícula de catalizador deseado, por ejemplo, un diámetro de partícula promedio que varía de 0,2 nm a 5 nm o de aproximadamente 0,9 nm a 1,4 nm. Las partículas del catalizador, que están inmovilizadas sobre el sustrato, se ponen en contacto a continuación con una fuente de carbono gaseoso, para producir nanotubos de carbono que están inmovilizados en consecuencia sobre el sustrato. El presente documento da a conocer la producción de nanotubos de una sola pared predominantemente metálicos, en determinadas condiciones de reacción. Sin embargo, la formación de nanotubos de carbono sobre un sustrato no proporciona una vía para la producción de un material de nanotubos de carbono, tal como un material eléctricamente conductor. Se describe un procedimiento similar por Harutyunyan y col³.
- La producción por fase gaseosa de nanotubos de carbono da como resultado típicamente una masa de baja densidad de nanotubos de carbono. Una densidad típica de esta masa de nanotubos de carbono es inferior a $10^{-1} \text{ g cm}^{-3}$ o inferior a $10^{-2} \text{ g cm}^{-3}$.
- En las referencias, tal masa de nanotubos de carbono se denomina a menudo como un "aerogel", aunque el uso de este término no se aplica sistemáticamente. Tal masa de nanotubos de carbono puede estar densificada para proporcionar un material de carbono, tal como una fibra o película. Sin embargo, como alternativa, la masa de nanotubos de carbonos puede triturarse, cortarse en láminas, recortarse o de otro modo procesarse para formar un polvo. Se entenderá que el polvo puede no mostrar una significativa conductividad eléctrica.
- Por consiguiente, en un tercer aspecto preferente, un polvo de carbono que comprende nanotubos de carbono, en el que al menos el 70 % en número de los nanotubos de carbono tienen un diámetro en el intervalo de 1 nm a 2,5 nm.
- Preferentemente, el polvo de carbono se proporciona en una cantidad de al menos 10 g.
- En un aspecto adicional preferente, se proporciona un material de carbono o un polvo de nanotubo de carbono obtenido o que es obtenible mediante el procedimiento del segundo aspecto preferente. Se entenderá que los materiales de carbono y los polvos de carbono descritos en el presente documento se pueden obtener o son obtenibles mediante los procedimientos de fabricación de nanotubos de carbono descritos en el presente documento.
- En un aspecto adicional preferente, se proporciona un componente portador de corriente que comprende un material de carbono de acuerdo con el primer aspecto preferente.

En un aspecto adicional preferente, un componente portador de corriente que consiste en: nanotubos de carbono; opcionalmente, partículas del catalizador restantes; e impurezas incidentales, en el que al menos el 70 % en número de los nanotubos de carbono tienen un diámetro en el intervalo de 1 nm a 2,5 nm.

5 El componente portador de corriente tiene preferentemente una longitud de al menos 0,5 m, más preferentemente (para algunas realizaciones de al menos 1 m, al menos 10 m o al menos 100 m. El componente portador de corriente puede, por ejemplo, proporcionarse en la forma de un cable eléctrico, un interconector eléctrico o un alambre eléctrico. El diámetro del componente portador de corriente no queda particularmente limitado en la presente invención, pero se determinará típicamente mediante la aplicación a la cual vaya a colocarse el componente, teniendo en cuenta la capacidad portadora de corriente para esa aplicación. El componente portador de corriente se va a usar preferentemente a o casi temperatura ambiente.

10 El componente portador de corriente puede usarse en una variedad de aplicaciones eléctricas. El componente portador de corriente puede usarse en un cable de transmisión de energía. El componente portador de corriente puede usarse en un sistema de protección pararrayos. Como alternativa, el componente portador de corriente puede usarse en aplicaciones de cableado eléctrico generales, por ejemplo, para reemplazar el cableado de cobre convencional. En una realización preferida, el componente portador de corriente puede usarse como las bobinas portadoras de corriente de un electroimán, por ejemplo, en un solenoide o más preferentemente, en un motor eléctrico. La combinación de propiedades de los componentes portadores de corriente preferentes (alta densidad de corriente, alta resistencia, baja densidad) son particularmente bien adecuados para la fabricación de motores eléctricos de pequeño tamaño y/o bajo peso.

20 En un aspecto adicional preferente, se proporciona una tela tejida o no tejida, que comprende un material de carbono de acuerdo con el primer aspecto preferente.

25 En un aspecto adicional preferente, una tela tejida o no tejida que consiste en: nanotubos de carbono; opcionalmente, partículas del catalizador restantes; e impurezas incidentales, en el que al menos el 70 % en número de los nanotubos de carbono tienen un diámetro en el intervalo de 1 nm a 2,5 nm. La tela tejida o no tejida puede comprender una pluralidad de fibras, estando formada cada fibra de un gran número de nanotubos de carbono.

30 La teja tejida o no tejida puede usarse en prendas. Por ejemplo, la prenda puede incluir sensores, para controlar las condiciones del portador. Los sensores pueden disponerse para transmitir información desde los sensores hasta un receptor remoto, que proporciona el control remoto de las condiciones del portador, por ejemplo, el control remoto de la salud del portador. Por ejemplo, que proporciona el control remoto de las condiciones del portador. La prenda puede llevarla, por ejemplo, un paciente o un soldado. Se entenderá que las fibras eléctricamente conductoras de la tela tejida o no tejida pueden formar parte del sensor y el sistema de transmisión de información.

35 Ahora se indicarán rasgos adicionales preferentes o adicionales de los anteriores aspectos. Cualquier aspecto de la invención puede combinarse con cualquier otro aspecto, a menos que el contexto requiera lo contrario. Cualquiera de los rasgos preferentes u opcionales de cualquier aspecto se puede combinar, ya sea por separado o en combinación, con cualquier aspecto de la invención, a menos que el contexto requiera lo contrario. Cuando se proporciona una serie de criterios de valoración para un intervalo particular, debe entenderse que cualquiera de esos criterios de valoración puede aplicarse independientemente a la invención.

40 El material de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención es eléctricamente conductor. Preferentemente, tiene una conductividad de al menos $0,7 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ en al menos una dirección (a temperatura ambiente). Más preferentemente, tiene una conductividad de al menos 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, o $2,0 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ en al menos una dirección (a temperatura ambiente). Es preferente que los nanotubos de carbono dominen las propiedades eléctricas del material, proporcionando, de este modo, el material con su conductividad eléctrica.

45 Preferentemente, al menos a temperatura ambiente, el material de carbono tiene un coeficiente positivo de resistividad con temperatura en aumento.

50 El material de carbono puede tener una densidad de corriente de al menos 15 A mm^{-2} , más preferentemente al menos 20, al menos 25, al menos 30, al menos 35, al menos 40, al menos 50, al menos 60 o al menos 70 A mm^{-2} . Tal como se usa en el presente documento, el término "densidad de corriente" se refiere a la cantidad de densidad de corriente que puede portarse por el material de carbono sin requerir fuerza de refrigeración para evitar el calentamiento descontrolado.

55 El material de carbono puede ser preferentemente una fibra o una película. Cuando el material de carbono es una fibra, los nanotubos de carbono pueden tener sus ejes principales sustancialmente alineado con la dirección de longitud de la fibra. De manera similar, cuando el material de carbono es una película, los ejes principales de los nanotubos de carbono pueden estar sustancialmente alineados entre sí y pueden permanecer sustancialmente en el plano de la película. El material de carbono puede comprender haces de nanotubos de carbono, en cuyos haces, los ejes principales de los nanotubos de carbono pueden estar sustancialmente alineados entre sí.

60 El material de carbono puede ser un hilo, que comprende haces de fibras (cuyas fibras pueden comprender haces de nanotubos de carbono). Se comprenderá que el hilo puede consistir en haces de fibras, opcionalmente partículas del catalizador restantes e impurezas incidentales.

El material de carbono tiene preferentemente al menos una dimensión superior a 0,5 m. El material de carbono puede tener al menos una dimensión superior a 1 m, 2 m, 5 m, 10 m, 15 m o 20 m. Cuando el material de carbono es una fibra o un hilo, dicha al menos una dimensión puede ser la longitud de la fibra.

Cuando el material de carbono es una fibra, típicamente la fibra tiene un diámetro en el intervalo de 1 μm a 10 cm . Más preferentemente, la fibra tiene un diámetro en el intervalo de 1 μm a 1 mm , o de 1 μm a 100 μm , o de 1 μm a 50 μm . Un diámetro típico de fibra es de 10 μm .

5 Cuando el material de carbono es una película, dicha al menos una dirección puede ser la longitud de la película. La película puede tener un grosor de al menos 10 nm , por ejemplo, al menos 20 nm , al menos 30 nm o al menos 40 nm . La película puede tener un grosor de 1 mm o inferior, más preferentemente 500 μm o inferior, 250 μm o inferior, 100 μm o inferior, 1 μm o inferior o 100 μm o inferior. Un grosor típico es de 50 nm . Se entenderá que dos o más películas pueden colocarse sobre la parte superior de cada una, por ejemplo, para proporcionar una pluralidad de capas superpuestas, que pueden tener en conjunto un grosor superior al indicado anteriormente.

10 Una ventaja particular del material de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención es que puede proporcionar una conductividad eléctrica relativamente alta mientras que tiene una densidad relativamente baja, en comparación, por ejemplo, con metales y aleaciones típicamente empleadas como componentes portadores de corriente eléctrica. Normalmente, el material de carbono tiene una densidad de 0,1 g cm^{-3} o más. Puede tener una densidad de al menos 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7 o 0,8 g cm^{-3} o más. Preferentemente, el material de carbono
15 tiene una densidad de 2,0 g cm^{-3} o menos, tal como una densidad de 1,5, 1,4, 1,3, 1,2 o 1,1 g cm^{-3} o menos. En cambio, el aluminio tiene típicamente una densidad de 2,7 g cm^{-3} y el cobre tiene típicamente una densidad de 8,9 g cm^{-3} .

20 Cuando el material de carbono es una fibra, su densidad lineal puede en cambio tenerse en cuenta. Por ejemplo, puede tener una densidad lineal que es de 1 g km^{-1} o menos, por ejemplo, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 o 0,05 g km^{-1} o menos. Tal baja densidad lineal puede ser adecuada para algunas aplicaciones específicas. Sin embargo, debe entenderse que otras aplicaciones específicas (por ejemplo, aplicaciones de cableado de energía eléctrica) requerirán una densidad lineal mucho mayor.

25 Otra ventaja particular de los materiales de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención es que pueden proporcionar una conductividad eléctrica relativamente alta en combinación con una resistencia relativamente alta. El material de carbono tiene preferentemente una resistencia específica de al menos 0,1 GPa SG^{-1} en al menos una dirección, tal como al menos 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7 o 0,8 GPa SG^{-1} . En cambio, el aluminio típicamente tiene una resistencia específica de 0,026 GPa SG^{-1} , y el cobre tiene típicamente una resistencia específica de 0,025 GPa SG^{-1} .

30 (Tal como se usa en el presente documento, la resistencia específica es la resistencia a la rotura por tracción (UTS, medida en GPa) del material en cuestión, dividido por su gravedad específica (GE)). La gravedad específica es un valor adimensional, obtenido mediante la división de la densidad de la sustancia en cuestión por la densidad de una sustancia de referencia, en este caso, el agua. El cálculo de la resistencia específica se explica en detalle en la Referencia 1).

35 De manera similar, la rigidez específica del material de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención es relativamente alta. El material de carbono tiene preferentemente una rigidez específica de 30 GPa SG^{-1} o más, más preferentemente 40 o 50 GPa SG^{-1} o más. En cambio, el aluminio típicamente tiene una rigidez específica de 26 GPa SG^{-1} , y el cobre tiene típicamente una rigidez específica de 13 GPa SG^{-1} (Aquí, rigidez es el módulo elástico del material y la rigidez específica se determina mediante la división de este valor por la gravedad específica del material. El cálculo de la rigidez específica se explica en detalle en la Referencia 1)

40 Preferentemente, el material de carbono o el polvo de nanotubo de carbono comprende al menos el 75 % en peso de nanotubos de carbono. Puede comprender al menos el 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % en peso de nanotubos de carbono.

45 Se entenderá que el material de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención y el polvo de nanotubo de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención, puede comprender otros componentes. Por ejemplo, las partículas del catalizador residuales empleadas en la síntesis de los nanotubos de carbono pueden permanecer en el material de carbono. Por consiguiente, el material de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención y el polvo de nanotubo de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención, puede comprender una pluralidad de partículas de catalizador dispersadas en el material. Preferentemente, el material o polvo comprende el 20 % en peso o menos de partículas de catalizador, por ejemplo el 15 %, 10 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o 1 % en peso o menos de partículas de catalizador.
50

Las partículas del catalizador pueden tener cualquiera de los rasgos descritos a continuación en relación con las partículas del catalizador empleadas en el procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, las partículas del catalizador pueden comprender átomos de metal de transición, tales como átomos de hierro, cobalto y/o níquel. Las partículas del catalizador pueden comprender átomos de azufre. En una realización particularmente preferida, las partículas del catalizador pueden comprender un núcleo interno de átomos de metal de transición rodeados por una funda o celda de átomos de azufre.
55

Al menos el 70 % en número de partículas del catalizador pueden preferentemente tener un diámetro inferior a o igual a 4,5 nm o inferior a o igual a 3,5 nm . Por ejemplo, al menos el 70 % de las partículas del catalizador pueden tener un diámetro en el intervalo de 0,5 nm a 4,5 nm , más preferentemente de 0,5 nm a 3,5 nm o de 1,5 nm a 3,5 nm . Más preferentemente, al menos un 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % en número de
60

partículas del catalizador tienen un diámetro inferior a o igual a 4,5 nm o inferior a o igual a 3,5 nm. Se entenderá que al menos el 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % en número de las partículas del catalizador pueden tener un diámetro en el intervalo de 0,5 nm a 4,5 nm, más preferentemente de 0,5 nm a 3,5 nm o de 1,5 nm a 3,5 nm. El número y tamaño de las partículas del catalizador puede determinarse mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), tal como se describe en más detalle a continuación haciendo referencia a los procedimientos de la presente invención. El material de carbono puede, por ejemplo, consistir en una pluralidad de nanotubos de carbono, opcionalmente una pluralidad de partículas de catalizador dispersadas en el material e impurezas incidentales. De manera similar, el polvo de nanotubo de carbono puede consistir en una pluralidad de nanotubos de carbono, opcionalmente una pluralidad de partículas de catalizador en el polvo e impurezas incidentales.

Como se ha descrito anteriormente, el procedimiento de la presente invención puede proporcionar un alto grado de control del diámetro del nanotubo de carbono, quiralidad y propiedades metálicas. Normalmente, el procedimiento da como resultado la producción de una población de nanotubos de carbono que tienen una elevada proporción de nanotubos de carbono metálicos. Normalmente, el procedimiento da como resultado la producción de una población de nanotubos de carbono que tienen una elevada proporción de nanotubos de carbono con estructura de brazo de silla.

Por consiguiente, los presentes inventores han puesto a disposición, por primera vez, materiales de carbono que comprenden una elevada proporción de nanotubos de carbono metálicos. Por consiguiente, se entenderá que los materiales de carbono preparados mediante el procedimiento de la presente invención y los polvos de nanotubo de carbono, comprenden típicamente una elevada proporción de nanotubos de carbono metálicos. Por ejemplo, sustancialmente todos los nanotubos de carbono pueden ser metálicos.

De manera similar, los presentes inventores han puesto a disposición, por primera vez, materiales de carbono que comprenden una elevada proporción de nanotubos de carbono con estructura de brazo de silla. Por consiguiente, se entenderá que los materiales de carbono preparados mediante el procedimiento de la presente invención y los polvos de nanotubo de carbono, comprenden típicamente una elevada proporción de nanotubos de carbono con estructura de brazo de silla. Por ejemplo, sustancialmente todos los nanotubos de carbono pueden tener una quiralidad de estructura de brazo de silla.

El experto en la técnica estará familiarizado con los procedimientos para sondear las propiedades metálicas o semiconductoras de los nanotubos de carbono. Un procedimiento adecuado para sondear las propiedades metálicas o semiconductoras de los nanotubos de carbono, por ejemplo, en un material de carbono o en un polvo de nanotubos de carbono, emplea la espectroscopía de Raman.

Un modo vibracional de los nanotubos de carbono es el modo de respiración radial. Este modo de respiración radial puede sondearse usando espectroscopía de Raman. Para una longitud de onda dada de luz incidente, solo serán resonantes los modos de respiración radial de los nanotubos de carbono con determinados diámetros y solo determinados diámetros de los nanotubos de carbono proporcionarán picos de modo de respiración radial (RBM) en el espectro de Raman. Puede usarse el número de onda de un pico de RBM dado para determinar el diámetro del nanotubo de carbono que proporcionará ese pico, usando la ecuación $d = 239/\omega_{\text{RBM}}$, en la que d es el diámetro del nanotubo en nm y ω_{RBM} es el número de onda del pico de modo de respiración radial en cm^{-1} .

Una vez se ha determinado el diámetro del/de los nanotubo(s) de carbono que proporcionan el pico de RBM, es posible determinar si ese/esos nanotubo(s) de carbono es/son metálico(s) o semiconductor(es). Esto se realiza usando un gráfico denominado un gráfico Kataura, tal como el gráfico que se muestra en la Figura 1. El diámetro del nanotubo de carbono se lee desde el eje x y la energía de excitación usada para generar el pico de RBM en cuestión se lee desde el eje y. Para un diámetro dado y una energía de excitación, el gráfico indica si el/los nanotubo(s) de carbono que proporcionan el pico de RBM es/son metálico(s) o semiconductor(es).

Por ejemplo, un procedimiento típico de sondeo de las propiedades metálicas o semiconductoras de nanotubos de carbono en un material de carbono o polvo comprende las etapas de:

- (i) tomar un primer espectro de Raman usando una longitud de onda incidente de 633 nm;
- (ii) identificar cada pico que entra en el intervalo de 120 cm^{-1} a 350 cm^{-1} (picos de RBM);
- (iii) determinar la posición (ω_{RBM}) de cada pico de RBM usando el ajuste Lorentzian;
- (iv) determinar el diámetro del nanotubo asociado con cada pico de RBM, usando la ecuación

$$d = 239/\omega_{\text{RBM}}$$

en la que d es el diámetro del nanotubo en nm y ω_{RBM} es la frecuencia del pico de modo de respiración radial en cm^{-1} ;

(v) comparar este diámetro con el gráfico de Katura que se muestra en la Figura 1, usando una energía de excitación de $1,96 \pm 0,1 \text{ eV}$ (que se corresponde con los 633 nm de luz incidente) para determinar si cada pico de RBM se corresponde con los nanotubos de carbono metálicos o semiconductores;

(vi) tomar un segundo espectro de Raman usando una longitud de onda incidente de 514 nm, que se corresponde con una energía de excitación de $2,41 \pm 0,1 \text{ eV}$ y repetir las etapas de (ii) a (v) para este segundo espectro de Raman.

En la Figura 1, los círculos rellenos indican nanotubos semiconductores y los círculos vacíos indican nanotubos metálicos. Cuando se lleva a cabo el anterior procedimiento sobre el material de carbono o polvo de nanotubos de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención, preferentemente al menos uno del primer y segundo espectro de Raman incluye al menos un pico de RBM que se corresponde con nanotubos de carbono metálicos. Preferentemente, ni el primer ni el segundo espectro de Raman incluye ningún pico de RBM que se corresponde con nanotubos de carbono semiconductores.

En el procedimiento anterior para sondear las propiedades metálicas o semiconductoras de los nanotubos de carbono, la muestra sondeada puede ser un material de carbono en masa. En ese caso, preferentemente el procedimiento se lleva a cabo una pluralidad de veces, sobre distintas regiones de la muestra. Por ejemplo, preferentemente se sondean al menos 10 regiones. Preferentemente, al menos un 70 %, el 80 % o 90 % de las regiones sondeadas cumple con una o más de las condiciones citadas anteriormente. En el caso de una fibra, la luz incidente puede alinearse con el eje de la fibra. Las regiones sondeadas pueden espaciarse por igual, por ejemplo, a una distancia de espaciado de 1 cm a lo largo del eje de la fibra.

Como alternativa, los nanotubos de carbono del material de carbono pueden dispersarse antes de que se lleve a cabo el procedimiento para sondear las propiedades metálicas o semiconductoras de los nanotubos de carbono. En este caso, el procedimiento puede llevarse a cabo sobre una sola muestra de nanotubos de carbono dispersados. Como alternativa, el procedimiento puede repetirse para una o más muestra de nanotubos de carbono dispersados, por ejemplo, 10 muestras. Preferentemente, al menos un 70 %, el 80 % o 90 % de las muestras sondeadas cumple con una o más de las condiciones citadas anteriormente.

En el caso de un polvo de nanotubo de carbono, el procedimiento de sondeo de las propiedades metálicas o semiconductoras de nanotubos de carbono pueden llevarse a cabo sobre una o más, por ejemplo, 10 muestras. Preferentemente, al menos un 70 %, el 80 % o 90 % de las muestras sondeadas cumple con una o más de las condiciones citadas anteriormente.

Una fuente láser adecuada para los 633 nm de luz incidente es He/Ne. Una fuente láser adecuada para los 514 nm de luz incidente es hierro de Ar. El intervalo de los números de onda escaneado para cada espectro puede ser de al menos 100 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , por ejemplo, de 50 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} . Un espectroscopio adecuado es el Ramanoscopia de Renishaw sistema 1000, disponible en Renishaw (www.renishaw.com). Un tamaño de punto láser adecuado es de $1\text{ }\mu\text{m}^2$. Un tiempo de adquisición adecuado es de 10 s.

Los procedimientos de espectroscopía de Raman descritos anteriormente están particularmente adecuados para sondear nanotubos de carbono de una sola pared. Es preferente que el material de carbono o el polvo de nanotubos de carbono, comprende nanotubos de carbono de una sola pared. Preferentemente, al menos un 50 % en número de los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de una sola pared. Más preferentemente, al menos un 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % en número de los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de una sola pared.

Los procedimientos de sondeo de las propiedades de los nanotubos de carbono que usan espectroscopía de Raman se describen en la Referencia 4 y en la Referencia 5, que se incorpora cada una en el presente documento como referencia en su totalidad.

Como se ha explicado anteriormente, los materiales de carbono preparados mediante el procedimiento de la presente invención y los polvos de nanotubo de carbono, comprenden típicamente una elevada proporción de nanotubos de carbono con estructura de brazo de silla. Por ejemplo, sustancialmente todos los nanotubos de carbono pueden tener una quiralidad de estructura de brazo de silla.

La quiralidad de un solo nanotubo de carbono, de un haz de nanotubos de carbono o, más generalmente, de una población de nanotubos de carbono (por ejemplo, en un material de carbono o un polvo de nanotubos de carbono) puede sondearse usando difracción de electrones. Como comprende el experto en la materia, el análisis MET permite la producción de patrones de difracción de electrones mediante el funcionamiento adecuado del microscopio. El haz de electrones se dirige a través del nanotubo de carbono (o haz de nanotubos de carbono) en una dirección perpendicular al eje principal del nanotubo de carbono. El patrón de difracción de electrones resultante indica la quiralidad del nanotubo de carbono.

Para tanto los nanotubos de una sola pared con estructura zigzag y de brazo de silla, se genera un patrón hexagonal de seis puntos de difracción. Sin embargo, la orientación de estos puntos con respecto al eje principal del nanotubo es distinta para los nanotubos con estructura zigzag y de brazo de silla. Para los nanotubos con estructura zigzag, tres de los seis puntos se posicionan a un lado del eje principal del nanotubo y tres se posicionan en el otro lado del eje principal. En cambio, para los nanotubos de carbono con estructura zigzag, dos de los seis puntos se posicionan en un lado del eje principal, dos se posicionan en el otro lado del eje principal y dos puntos se alinean con el eje principal.

Esto se ilustra en la Figura 2. La Figura 2A muestra una representación esquemática del patrón de difracción generado por un nanotubo de carbono de brazo de silla y la Figura 2B muestra una representación esquemática del patrón de difracción generado por un nanotubo de carbono con estructura zigzag. Los puntos "x" indican la posición de los puntos de difracción. Las líneas verticales sólidas ilustran la dirección del eje principal del nanotubo de carbono.

Cuando se sondea una población (por ejemplo, un haz) de nanotubos de carbono que tienen la misma quiralidad, se

5 observan resultados similares. Cuando hay presente una mezcla de distintas quiralidades, los puntos de difracción generados por nanotubos de carbono de distintas quiralidades distintas juntas forman un patrón circular de puntos de difracción. En algunos casos, estos puntos pueden fusionarse para formar un patrón de difracción circular continuo. De manera similar, en nanotubos de carbono multipared, se genera típicamente un patrón de difracción circular, que indica una mezcla de quiralidades.

En todos los casos, los puntos tienden a ser estrías ligeramente alargadas, alargados en una dirección sustancialmente perpendicular al eje principal del nanotubo, en el plano del patrón de difracción.

10 Preferentemente, al menos un 50 % en número de los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de una sola pared con estructura de brazo de silla. Más preferentemente, al menos un 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % en número de los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de una sola pared con estructura de brazo de silla.

15 El porcentaje en número de nanotubos de carbono de una sola pared que tienen una quiralidad con estructura de brazo de silla puede determinarse usando difracción de electrones, tal como se ha descrito anteriormente. Se considera que el 50 % en número de los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de una sola pared con estructura de brazo de silla en los que cuando se sondean al menos 10 regiones separadas del material mediante difracción de electrones (por ejemplo, 10 nanotubos de carbono distintos (no en el mismo haz) o 10 haces distintos de nanotubos de carbono) usando un haz perpendicular al eje principal del nanotubo de carbono, al menos un 50 % de los nanotubos o haces sondeados proporcionan un patrón de difracción con estructura de brazo de silla. Se considera que un patrón de difracción con estructura de silla es un patrón hexagonal de seis puntos de difracción, en los que tres de los seis puntos se posicionan a un lado del eje principal del nanotubo de carbono y tres se posicionan, sustancialmente simétricamente en espejo, con respecto al otro lado del eje principal del nanotubo de carbono. Más preferentemente, se puede considerar que un patrón de difracción con estructura de silla es un patrón hexagonal de seis puntos de difracción, en el que los puntos se encuentran en las posiciones de 30°, 90°, 150°, 210°, 270° y 330° +/- 5° (o +/- 4°, 3°, 2° o 1°) con respecto al otro lado del eje principal del nanotubo de carbono. Aquí, el ángulo posicional se mide entre el eje principal del nanotubo de carbono y una línea que se extiende desde el centro del haz (punto central) al centro del punto de difracción. Cuando se sondea un haz de nanotubos, los nanotubos deben tener preferentemente sus ejes principales alineados. De forma conveniente, cuando el material de carbono es una fibra, el eje de la fibra puede tomarse para que sea el eje principal de los nanotubos de carbono, aunque ese pueda, por supuesto, confirmarse fácilmente durante el análisis MET.

30 (Se entenderá que el eje principal de un nanotubo de carbono se extiende a lo largo de la dirección de alargamiento del nanotubo de carbono).

Quiralidades con estructura de brazo de silla adecuadas para los nanotubos de carbono del material y polvo preparado mediante el procedimiento de la presente invención incluyen las siguientes. Las quiralidades se proporcionan en términos de n y m (n, m) y se enumeran junto a su diámetro:

(3,3)	0,41 ± 0,02 nm
(4,4)	0,54 ± 0,02 nm
(5,5)	0,68 ± 0,02 nm
(6,6)	0,81 ± 0,02 nm
(7,7)	0,95 ± 0,02 nm
(8,8)	1,10 ± 0,02 nm
(9,9)	1,22 ± 0,02 nm
(10,10)	1,36 ± 0,02 nm
(11,11)	1,49 ± 0,02 nm
(12,12)	1,63 ± 0,02 nm
(13,13)	1,76 ± 0,02 nm
(14,14)	1,90 ± 0,02 nm
(15,15)	2,03 ± 0,02 nm
(16,16)	2,17 ± 0,02 nm
(17,17)	2,31 ± 0,02 nm
(18,18)	2,44 ± 0,02 nm
(19,19)	2,58 ± 0,02 nm
(20,20)	2,71 ± 0,02 nm
(21,21)	2,85 ± 0,02 nm
(22,22)	2,98 ± 0,02 nm

35 La anotación (n, m) empleada en el presente documento resultará familiar al experto en la técnica.

En los materiales de carbono y polvo de nanotubos de carbono preparado mediante el procedimiento de la presente invención, preferentemente al menos el 70 % en número de los nanotubos de carbono tienen un diámetro en el intervalo de 1 nm a 2,5 nm, más preferentemente de 1 nm a 2 nm. Más preferentemente, al menos un 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % en número de los nanotubos de carbono tienen un diámetro en el intervalo de 1 nm a 2,5 nm, más preferentemente de 1 nm a 2 nm. El diámetro de los nanotubos de carbono en un material puede determinarse mediante MET. El tamaño de distribución de los nanotubos de carbono puede determinarse mediante recuento. Por ejemplo, el MET puede llevarse a cabo sobre 2, 5, 10 o más muestras del material de carbono o polvo de nanotubos de carbono para determinar la distribución de tamaño.

Tal como se ha indicado anteriormente, en al menos un aspecto, la presente descripción proporciona un procedimiento para producir nanotubos, comprendiendo el procedimiento las etapas definidas en la materia objeto de la reivindicación 1. El procedimiento típicamente proporciona una masa de nanotubos de carbono, que tienen una densidad de 10^{-2} g cm^{-3} o inferior, por ejemplo, 10^{-3} g cm^{-3} o inferior. Normalmente, la masa de los nanotubos de carbono tiene una densidad de 10^{-6} g cm^{-3} o más. En las referencias, esta masa de nanotubos de carbono se denomina a menudo como un aerogel.

Al menos el 70 % en número de partículas del catalizador tiene un diámetro inferior a o igual a 4,5 nm o inferior a o igual a 3,5 nm. Por ejemplo, al menos el 70 % en número de las partículas del catalizador tienen un diámetro en el intervalo de 0,5 nm a 4,5 nm, más preferentemente de 0,5 nm a 3,5 nm o de 1,5 nm a 3,5 nm. Más preferentemente, al menos un 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % en número de partículas del catalizador tienen un diámetro inferior a o igual a 4,5 nm o inferior a o igual a 3,5 nm. Se entenderá que al menos el 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 % o 99 % en número de las partículas del catalizador pueden tener un diámetro en el intervalo de 0,5 nm a 4,5 nm, más preferentemente de 0,5 nm a 3,5 nm o de 1,5 nm a 3,5 nm.

El diámetro de las partículas del catalizador puede determinarse mediante MET. Se toma el diámetro de una partícula de catalizador para que sea la dimensión lineal más grande de esa partícula visible sobre la imagen MET. Normalmente, el producto del procedimiento de formación de nanotubos de carbono incluye no solo los nanotubos de carbono sino también partícula de catalizador residuales, típicamente dispersadas de forma aleatoria entre la población de nanotubos de carbono. Por consiguiente, el MET puede llevarse a cabo sobre una muestra de nanotubos de carbono producidos mediante el procedimiento y, de este modo, determinarse la distribución de tamaño de las partículas del catalizador. Como alternativa, las partículas del catalizador pueden aislarse durante el procedimiento, después de su formación pero antes de la producción de nanotubos de carbono. El MET puede llevarse a cabo sobre las partículas del catalizador aisladas para determinar su diámetro.

Los presente inventores se han dado cuenta que el tamaño de las partículas del catalizador puede controlarse de forma conveniente mediante el inicio del crecimiento de las partículas del catalizador y posteriormente, mediante la detención del crecimiento de las partículas del catalizador usando un agente de detención. Esto se lleva a cabo en la fase gaseosa.

El crecimiento de partículas de catalizador se inicia mediante la degradación de una sustancia de fuente de catalizador (por ejemplo, un compuesto o elemento de fuente de catalizador) y/o el agente de detención se suministra mediante la degradación de una sustancia de fuente de agente de detención (por ejemplo, un compuesto o elemento de fuente de agente de detención). Esto se lleva a cabo:

sometiendo una mezcla de sustancia de fuente de catalizador y sustancia de fuente de agente de detención a condiciones de degradación de la sustancia de fuente de catalizador; y posteriormente sometiendo dicha mezcla a condiciones de degradación de sustancia de fuente de agente de detención.

Se entenderá que el término "degradación" tal como se usa en el presente documento incluye la descomposición química de un compuesto para que libere, por ejemplo, sus átomos de componente o un compuesto más simple. Se entenderá que el término "degradación" tal como se usa en el presente documento también incluye el cambio físico en una sustancia que da como resultado la liberación de un componente catalizador tal como un átomo de metal de transición (para permitir el crecimiento de la partícula del catalizador) o en la liberación de agente de detención (para detener el crecimiento de la partícula del catalizador). Por ejemplo, el cambio físico podría ser la vaporización o sublimación. El término "condiciones de degradación" debe interpretarse de igual modo.

La degradación de la sustancia de fuente de catalizador (por ejemplo, compuesto) es mediante degradación térmica. La degradación de la sustancia de fuente de agente de detención (por ejemplo, compuesto) es mediante degradación térmica. Esto es deseable en realizaciones en las que los nanotubos de carbono se producen mediante deposición de vapor química térmica (DVQ térmica). Sin embargo, cabe destacar aquí que se pueden usar otras condiciones de fabricación, por ejemplo, DVQ plasmática.

La degradación térmica de la sustancia de la fuente de catalizado empieza en una primera temperatura de comienzo y la degradación térmica de la sustancia de fuente de agente de detención empieza en una segunda temperatura de comienzo. Preferentemente, la segunda temperatura de comienzo es superior a la primera temperatura de comienzo. La segunda temperatura de comienzo no es más de 350 °C superior a la primera temperatura de comienzo, por ejemplo, no más de 300 °C, 250 °C, 200 °C, 150 °C, 100 °C, 90 °C, 80 °C, 70 °C, 60 °C o 50 °C superior a la primera temperatura de aparición. La segunda temperatura de comienzo es al menos 10 °C a la primera temperatura de comienzo, por ejemplo, al menos 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C o 100 °C

superior a la primera temperatura de comienzo.

La primera temperatura de comienzo es de 700 °C o inferior, más preferentemente 600 °C o inferior, 500 °C o inferior o 400 °C o inferior.

5 La segunda temperatura de comienzo es de 800 °C o inferior o 700 °C o inferior o 650 °C o inferior o 600 °C o inferior o 550 °C o inferior o 500 °C o inferior o 450 °C o inferior.

Los nanotubos de carbono se producen a una temperatura de formación de nanotubos de carbono. Esta es superior a la segunda temperatura de comienzo. La temperatura de formación de nanotubos de carbono es de al menos 900 °C, por ejemplo, al menos 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C u 1150 °C.

Las etapas de:

10 iniciar el crecimiento de las partículas del catalizador;
posteriormente determinar el crecimiento de las partículas del catalizador usando una gente de detención; y
poner en contacto las partículas del catalizador con una fuente de carbono para producir nanotubos de carbono

se llevan todas a cabo en la misma cámara de reacción.

Cada una (por ejemplo, todas) de estas etapas de lleva a cabo en la fase gaseosa.

15 La sustancia de fuente de agente de detención, la sustancia de fuente de catalizador y el pasaje de la fuente de carbono a través de la cámara de reacción en una dirección de flujo en la fase gaseosa. La sustancia de fuente de agente de detención, la sustancia de fuente de catalizador y la fuente de carbono pueden llevarse a través de la cámara como parte de una corriente de gas. La corriente de gas puede incluir un gas inerte, tal como un gas noble, por ejemplo, helio o argón. La corriente de gas puede incluir un gas reductor, por ejemplo, hidrógeno.

20 Las condiciones dentro del reactor pueden variar a lo largo de la dirección de flujo. La temperatura aumenta desde la primera temperatura de comienzo a la segunda temperatura de comienzo a lo largo de la dirección de flujo. La temperatura, entonces, cambia (por ejemplo, aumenta) con respecto a la temperatura de formación de nanotubos de carbono. Por ejemplo, la cámara de reacción puede ser un horno.

25 Preferentemente, las partículas del catalizador comprenden átomos de metal de transición. Por ejemplo, las partículas del catalizador pueden comprender átomos de hierro, cobalto y/o níquel, preferentemente átomos de hierro. Por consiguiente, puede ser preferente que la sustancia de fuente de catalizador (por ejemplo, compuesto) comprende la menos un átomo de metal de transición, por ejemplo, al menos un átomo de hierro, al menos un átomo s de níquel y/o al menos un átomo de cobalto. Preferentemente, la sustancia de fuente de catalizador (por ejemplo, compuesto) comprende la menos un átomo de hierro. Estos átomos pueden liberar en la degradación de la sustancia de fuente de catalizador (por ejemplo, compuesto).

30 (Tal como se usa en el presente documento, la palabra "átomo" se entiende como que incluye iones de átomos relevantes. Por ejemplo, las partículas del catalizador y/o la sustancia de fuente de catalizador (por ejemplo, compuesto) pueden incluir uno o más iones de metal de transición.

35 Por ejemplo, la sustancia de fuente de catalizador puede ser un complejo de metal de transición, por ejemplo, un complejo de metal de transición que incluye uno, o preferentemente dos, ligandos de ciclopentadienilo. De forma alternativa o adicional, el complejo de metal de transición puede incluir otros ligandos, tales como uno o más ligandos de carbonilo. El complejo de metal de transición puede incluir solo ligandos de hidrocarburos.

40 Por ejemplo, la sustancia de fuente de partículas de catalizador puede ser ferroceno. Otras sustancias de partículas de catalizador adecuadas incluyen otros metalocenos, tales como níqueloceno o cobaltoceno. Los compuestos de carbonilo de metal también son adecuados, por ejemplo, carbonilo de cobalto (por ejemplo, octacarbonilo de dicobalto), carbonilo de níquel (por ejemplo, tetracarbonilo níquel) y carbonilo de hierro (por ejemplo, pentacarbonilo de hierro). Se entenderá que los complejos de metal de transición que tienen una mezcla de ligandos de ciclopentadienilo y ligandos de carbonilo pueden también ser adecuados.

45 La sustancia de fuente de catalizador comienza la degradación térmica en la primera temperatura de comienzo en las condiciones empleadas en el procedimiento de la invención, por ejemplo, en condiciones reductoras.

El agente de detención es azufre. La sustancia de fuente de agente de detención (por ejemplo, compuesto) comprende la menos un átomo de azufre. El átomo de azufre se libera en la degradación de la sustancia de fuente de agente de detención. La fuente de agente de detención es disulfuro de carbono (CDS).

50 La sustancia de agente de detención (por ejemplo, compuesto) comienza la degradación térmica en la segunda temperatura de comienzo en las condiciones empleadas en el procedimiento de la invención, por ejemplo, en condiciones reductoras.

Se entenderá que las partículas del catalizador pueden comprender átomos de metal de transición, tales como átomos de hierro, cobalto y/o níquel. Las partículas del catalizador pueden comprender átomos de azufre. Las partículas del catalizador pueden consistir en átomos de metal de transición tales como átomos de hierro, átomos de

azufre e impurezas incidentales. En una realización particularmente preferida, las partículas del catalizador pueden comprender un núcleo interno de átomos de metal de transición rodeados por una funda o celda de átomos de azufre.

5 La degradación de la sustancia de fuente de catalizador y/o la degradación de la sustancia de fuente de agente de detención puede llevarse a cabo en condiciones reductoras, por ejemplo, en la presencia de hidrógeno.

10 La cantidad de sustancia de fuente de catalizado y sustancia de fuente de agente de detención suministrada puede proporcionar una relación molar de átomos de metal de transición con respecto a átomos de azufre de 50:1 o inferior, más preferentemente 40:1, 30:1, 20:1, 15:1 o 10:1 o menos. Preferentemente, la relación molar de átomos de metal de transición con respecto a átomos de azufre es de al menos 2:1, más preferentemente al menos 3:1, al menos 4:1 o al menos 5:1. Una relación molar típica de átomos de metal de transición con respecto a átomos de azufre es de 6:1.

15 Una relación molar típica de átomos de carbono con respecto a átomos de metal de transición es de 8:1. Preferentemente, la relación de átomos de carbono con respecto a átomos de metal de transición es de al menos 2:1, al menos 3:1, al menos 4:1 o al menos 5:1. Preferentemente, la relación de átomos de carbono con respecto a átomos de metal de transición es de 50:1 o inferior, o de 40:1, 30:1, 20:1, 15:1 o 10:1 o inferior.

20 La fuente de carbono no queda particularmente limitada. Por ejemplo, la fuente de carbono puede ser un hidrocarburo C₁-C₂₀, por ejemplo, un hidrocarburo C₁-C₁₀ o C₁-C₅, que incluye alcanos, alquenos y alquinos. Por ejemplo, etano y acetileno son adecuados. Como alternativa, la fuente de carbono puede ser un alcohol C₁-C₂₀, por ejemplo, un alcohol C₁-C₁₀ o C₁-C₅, tal como un alcohol de monohidroxi. Fuentes de carbono típicas incluyen metano y etanol. Se entenderá que pueden emplearse mezclas de fuentes de carbono.

Se entenderá que los nanotubos de carbono pueden producirse mediante deposición de vapor química, por ejemplo, deposición de vapor química o deposición de vapor química plasmática.

25 El procedimiento puede comprender adicionalmente la densificación de los nanotubos de carbono para producir un material de carbono. Por ejemplo, la densificación puede comprender extraer los nanotubos de carbono para formar el material de carbono. De forma alternativa o adicional, la densificación puede incluir un agente de densificación a los nanotubos de carbono. Agentes de densificación adecuados incluyen acetona y benceno de divinilo.

Procedimientos de densificación adecuados se describen en el documento WO2008/132467 y en la Referencia 1.

30 El procedimiento puede comprender la etapa de formación de una fibra o película de nanotubos de carbono. Por ejemplo, el procedimiento puede comprender adicionalmente la etapa de extraer los nanotubos de carbono en una fibra. El procedimiento puede comprender la etapa de formación de un hilo a partir de tales fibras.

El procedimiento puede comprender la etapa de formación de un polvo de nanotubos de carbono, por ejemplo, mediante trituración, cortado en láminas, recortado u otro procedimiento de los nanotubos de carbono producidos.

35 Se entenderá que el material de carbono producido mediante el procedimiento, por ejemplo, la fibra, película o hielo, el polvo de nanotubos de carbono producidos por el procedimiento, puede ventajosamente tener uno o más de los rasgos opcionales y preferentes descritos anteriormente con referencia a los materiales de carbono y polvos de nanotubos de carbono de la presente invención.

De manera similar, se entenderá que el procedimiento de la presente invención produce preferentemente una población de nanotubos de carbono que tienen el diámetro, quiralidad y propiedades metálicas descritas anteriormente con respecto a los materiales de carbono y polvos de nanotubos de carbono.

40 El procedimiento puede comprender adicionalmente retirar algunas o todas las partículas del catalizador residuales de los nanotubos de carbono.

Preferentemente el procedimiento se lleva a cabo sustancialmente de forma continua durante 10 minutos, por ejemplo, durante al menos 30 minutos, al menos 1 hora o al menos 5 horas.

Breve descripción de los dibujos

45 Ahora se describirán realizaciones preferentes de la invención, haciendo referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La **Figura 1** muestra un gráfico de Kataura.

La **Figura 2** muestra una ilustración esquemática de patrones de difracción típicos obtenidos para **(A)** nanotubos de carbono con estructura de brazo de silla y **(B)** nanotubos de carbono con estructura zigzag.

50 La **Figura 3** ilustra una realización del procedimiento de la presente invención, que muestra **(A)** una ilustración esquemática del aparato usado, **(B)** un gradiente de temperatura típico dentro de la cámara de reacción y **(C)** un diagrama de flujo esquemático del procedimiento.

La **Figura 4** muestra imágenes SEM de materiales de carbono producidos en los ejemplos.

La **Figura 5** muestra el espectro Raman de materiales de carbono producidos en los ejemplos.

La **Figura 6** muestra extractos **(A)** y **(B)** de un espectro Raman típico de un material de carbono producido en los ejemplos y **(C)** un diagrama de gráfico de Kataura anotado.

5 La **Figura 7** muestra imágenes MET de materiales de carbono producidos en los ejemplos.

La **Figura 8** muestra la distribución del diámetro de nanotubos de carbono de materiales de carbono producidos en los ejemplos, determinada usando MET.

La **Figura 9** muestra **(A)** una imagen HREM de partículas de catalizador extraídas del reactor en los ejemplos y **(B)** la distribución de diámetro de esas partículas.

10 La **Figura 10** muestra las temperaturas de degradación térmica de reactivos usados en los ejemplos y los relaciona con el perfil de temperatura en el reactor.

La **Figura 11** muestra **(A)** un patrón de difracción de electrones de ejemplo obtenido a partir de un haz de nanotubos de carbono que tienen quiralidad con estructura de brazo de silla y **(B)** una versión marcada del patrón de la Fig. 11A con marcar ovaladas que indican la ubicación de los puntos de difracción.

15 La **Figura 12** muestra **(A)** un ejemplo de patrón de difracción de electrones de ejemplo obtenido a partir de un haz de nanotubos de carbono que tienen quiralidad con estructura de brazo de silla y **(B)** una versión marcada del patrón de la Fig. 11A con marcas ovaladas que indican la ubicación de los puntos de difracción.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

20 Ahora se describirá una realización preferente del procedimiento de la invención. Se muestra en la Figura 3C una ilustración de un diagrama de flujo esquemático del procedimiento y en la Figura 3A se muestra una ilustración esquemática del aparato usado. Una mezcla gaseosa de fuente de carbono (por ejemplo, metano), una sustancia de fuente de catalizador (por ejemplo, ferroceno) y una sustancia de fuente agente de detención (disulfuro de carbono) se suministra en un horno, se lleva en una corriente de gas (por ejemplo, hidrógeno y/o helio). La mezcla de gas fluye a través del horno en una dirección de flujo.

25 La temperatura aumenta a largo de la dirección de flujo, de modo que la mezcla se somete en primer lugar a una primera temperatura de comienzo, a la que la temperatura de la sustancia de fuente de catalizador se degrada para iniciar el crecimiento de las partículas del catalizador. Por ejemplo, los átomos de hierro se pueden liberar, para formar partículas de catalizador que comprendan hierro. Además, a lo largo de la dirección de flujo, la mezcla se somete a una segunda temperatura de comienzo, a la que la temperatura de la sustancia de fuente de agente de detención se degrada. El agente de detención se libera, de este modo, y actúa para detener el crecimiento de las nanopartículas del catalizador. La mezcla se somete, a continuación, a una temperatura de formación de nanotubos de carbono y se producen nanotubos de carbono.

30 Tal como se ilustra en la Figura 3A, los nanotubos de carbono resultantes pueden densificarse suministrando un agente de densificación (por ejemplo, acetona). Los nanotubos de carbono pueden extraerse en una fibra. Una tasa de enrollamiento típica es de 10 m s^{-1} a 20 m s^{-1} . Se entenderá que pueden emplearse tasas de enrollamiento mucho mayores.

Un gradiente de temperatura típico dentro del horno se ilustra en la Figura 3B.

Ejemplos

40 La producción continua de fibras de nanotubos de carbono (esquemática tal como se muestra en la Figura 3A) se llevó a cabo en un reactor de cerámica vertical ($d = 80 \text{ mm}$, $l = 2 \text{ m}$) con un perfil de temperatura como se muestra en la Figura 3B. La materia prima contenía un precursor de carbono (metano) y vapores de una sustancia de fuente de catalizador (ferroceno) y una sustancia de fuente de azufre, portada por helio. La materia prima se introdujo en el reactor a través de un tubo inyector de acero ($d = 12 \text{ mm}$, $l = 90 \text{ mm}$). En la termólisis de los componentes de materia prima en una atmósfera reductora de hidrógeno seguida por la síntesis de los nanotubos, se obtuvo una pluma compuesta de nanotubos enredados que se extrajo continuamente a 20 m min^{-1} y se densificó con un pulverizador de acetona en una fibra. La fibra tenía un diámetro típico de $10 \mu\text{m}$.

45 Se investigó el efecto de dos precursores de azufre distintos, tiofeno (no de acuerdo con la invención) y disulfuro de carbono (CDS), sobre la morfología de los nanotubos de carbono que constituyen las fibras producidas. Las concentraciones de entrada de los diversos precursores se optimizaron experimentalmente para proporcionar una rotación continua de la fibra. Las relaciones elementales usadas se presentan en la Tabla 1.

50

Tabla 1: Concentraciones de precursor de entrada y las relaciones elementales

	Precusores mol min ⁻¹ (X10 ⁻⁵)			Relación elemental (X10 ⁻³)		
	Carbono	Catalizador	Promotor	Fe/S	Fe/C	
Caso 1	170	0,21	C ₄ H ₄ S	2,5	80	8
Caso 2	170	0,21	CS ₂	18	6	8

(La concentración de entrada superior de azufre cuando se usa CDS, en comparación a cuando se usa tiofeno, refleja el hecho de que se forman partículas de catalizador más pequeñas cuando se usa CDS (véase a continuación); la relación de área de superficie con respecto a volumen de estas partículas de catalizador es superior. Adicionalmente, el CDS se vuelve disponible a una etapa más temprana del crecimiento de partículas de catalizador (de nuevo, véase a continuación, en cuya etapa hay un mayor número de densidad de partículas de catalizador formadoras).

Los análisis de la microestructura de la fibra y los nanotubos constituyentes se llevaron a cabo mediante microscopía electrónica (FEI Tecnai F20-G2 FEGTEM, JEOL 2000FX y JEOL 6340 FEG), La espectroscopía de Raman que usa un Ramanoscopio sistema 1000 (luz incidente de longitud de onda de 633 nm y 514 nm; tiempo de adquisición = 10 s; tamaño de punto láser = 1 μm). Las propiedades mecánicas de las fibras se investigaron con ensayos de tracción usando Texttechno Favimat, un equipamiento de ensayo de fibras dedicado que emplea una celda de carga con un intervalo de medición de fuerza y desplazamiento de 0-2 N (resolución = 0,0001 cN) y 0-100 mm (resolución 0,1 micrómetros) respectivamente. El ensayo se llevó a cabo en una longitud de galibo estándar de 20 mm y a una velocidad de ensayo de 2 mm min⁻¹ para adquirir la resistencia específica y rigidez específica (expresada en N Tex⁻¹, estos valores son numéricamente equivalentes a GPa SG⁻¹) de las fibras.

Resultados

Composición de la fibra, microestructura y nanoestructura

Análisis SEM

En la Figura 4 se presenta imágenes SEM típicas de fibras condensadas y la estructura interna de fibras no condensadas de tanto las tiradas de CDS como de tiofeno. La Figura 4A muestra una fibra condensada típica, las Figuras 4B y 4C muestran la estructura interna de la fibra antes de la densificación con acetona, cuando se usa CDS como el precursor de azufre (B) y se usa tiofeno como el precursor de azufre (C). Los nanotubos mostrados se orientan en la dirección de la fibra. También se puede observar que la fibra de CDS muestra presencia mínima de materiales extraños (que son, en general, subproductos de la mayoría de procedimientos de DVQ) en comparación con la fibra de tiofeno.

Espectroscopía de Raman

Los espectros de Raman se adquirieron sobre las muestras de fibra con la polarización de la luz incidente paralela al eje de la fibra. Se recogieron al menos 10 espectros a lo largo de la longitud de la fibra por muestra de fibra. Las muestras de fibra tenían 1 cm de longitud y las adquisiciones se espaciaron en intervalos iguales a lo largo de la longitud. Se examinaron al menos cinco muestras obtenidas de cada precursor de azufre. Los espectros típicos para fibras obtenidas usando CDS y tiofeno se presentan en la Fig. 5. La Figura 5A muestra un espectro típico de una fibra obtenida usando CDS y la Figura 5B muestra un espectro típico de una fibra obtenida usando tiofeno. La Figura 5C muestra las regiones M e i-TOLA de un espectro de Raman típico de una fibra obtenida usando CDS y la Figura 5D muestra la región IFM de un espectro de Raman típico de una fibra obtenida usando CDS.

Las posiciones de los picos son en el espectro de las Figuras 5A y 5B y las relaciones D/G (indicativo de pureza de la fibra y cristalinidad de los nanotubos) se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: La lista de posiciones de los picos principales en el espectro de Raman

Fibra	Posición cm ⁻¹				I _D /I _G
	RBM	D	G	G'	
CDS	194,5 ± 3,8	1320,9 ± 1,1	1589,7 ± 0,3	2627,2 ± 1,9	0,010 ± 0,003
Tiofeno	Ausente	1331,3 ± 1,5	1583,8 ± 1,8	2656,4 ± 2,5	0,3 ± 0,04

Las bajas relaciones de D/G mostradas por las fibras obtenidas usando CDS en comparación con las obtenidas usando tiofeno coinciden con los resultados SEM. Sugieren la presencia mínima de materiales extraños y baja densidad de defectos en los nanotubos producidos usando CDS. Los modos de respiración de anillo (RBM) de intensa baja frecuencia distintivos que aparecen en los espectros de las fibras de CDS indican la presencia de nanotubos de carbono de una sola pared. Además, el pico G aumentado (a 1590 cm⁻¹), el pico D reducido (1320 cm⁻¹), la presencia de M (1750 cm⁻¹), i-TOLA (1950 cm⁻¹) u modos de vibración de frecuencia intermedia (modos IFM 600-1200 cm⁻¹) confirman que las fibras obtenidas con CDS como el precursor de azufre están compuestas

principalmente de nanotubos de carbono de una sola pared. Todos estos rasgos vibracionales están completamente ausentes en fibras obtenidas con tiofeno como el precursor de azufre y la posición de banda G y banda D que aparecen a 1582 cm^{-1} y 1331 cm^{-1} sugieren la presencia de nanotubos de carbono con más de una pared.

Banda G y análisis de RBM de fibras de CDS.

- 5 Análisis adicionales de la banda G (Fig. 6A) revela una estructura interna y además del rasgo G+ a 1590 cm^{-1} (ajuste Lorentzian), la banda G- aparece como un amplio rasgo en el ajuste 1552 cm^{-1} con la forma Breit-Wigner-Fano que indica la presencia predominante de nanotubos metálicos. La forma de la línea Fano se proporciona mediante:

$$I(\omega) = I_0 \frac{[I + \omega - \omega_{\text{BWF}}/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{\text{BWF}}/q\Gamma)]^2}$$

- 10 en la que I_0 , ω_0 , Γ y q son intensidad, frecuencia normalizada, parámetro de ampliación y parámetro de forma de la línea respectivamente.

(La Figura 6A muestra la estructura interna de la banda G, con el Lorentzian G+ y el G- mostrando la forma de la línea Fano (véase la anterior ecuación) con los parámetro de ajuste I_0 , ω_0 , Γ y $q = 2256$, 1556 , $49,5$ y $-0,20$ respectivamente.)

- 15 La posición de los modos de respiración radial (RBM) se pueden utilizar para obtener los diámetros de los nanotubos, tal como se ha descrito anteriormente. Se observó que todas las frecuencias de RBM advertidas en la fibra de CDS aparecen alrededor de 200 cm^{-1} en la longitud de onda de excitación de 633 nm (Fig 6B) que se corresponde con el intervalo de diámetro de $1,2 \pm 0,2\text{ nm}$ ($d=239/\omega_{\text{RBM}}$). Esto puede mapearse en el gráfico de Kataura, que es un modelo teórico que se refiere al diámetro de los nanotubos con respecto a las energías de transición ópticas. Los nanotubos del mismo diámetro pueden ser o bien metálicos o semiconductores y la diferencia en el comportamiento se muestra en las diferencias en sus energías de transición óptica. A partir del gráfico de Kataura (Figura 1 Figura 6C) se puede inferir que los nanotubos en el intervalo de diámetro de $1,1-1,4\text{ nm}$ con energías de transición óptica en el intervalo de $1,96 \pm 0,1\text{ eV}$ son metálicos, mientras que aquellos con energías de transición en el intervalo de $2,41 \pm 0,1\text{ eV}$ son semiconductores (el intervalo de energía de $0,1\text{ eV}$ tiene en cuenta cualquier cambio de energía de transición debido a efectos medioambientales tales como agrupación de nanotubos).

- 25 Solo aquellos tubos con energías de transición óptica que están en resonancia con la energía de excitación (en el caso de la espectroscopía de Raman, la luz láser incidente) proporcionarán un RBM. Mientras que los RBM intensos podrían obtenerse con luz incidente de 633 nm ($E_{\text{excitación}}=1,96\text{ eV}$), sin resonancia y, por lo tanto, sin RBM, se observó cuando se usó una luz incidente de 514 nm ($E_{\text{excitación}}=2,41\text{ eV}$) (Fig. 4B y 4C). Esto confirma adicionalmente que los nanotubos de carbono con una sola pared que constituyen la fibra de CDS son metálicos.

- 30 (La Fig. 6B muestra la región RBM representativa de un espectro de Raman típico para una fibra obtenida usando CDS. Tiene un pico a los 195 cm^{-1} con $\lambda_{\text{excitación}}=633\text{ nm}$ y la ausencia del pico de RBM con $\lambda_{\text{excitación}}=514\text{ nm}$. La Figura 6C muestra la ventana metálica y semiconductora en el gráfico de Kataura (círculos vacíos = nanotubos metálicos, círculos rellenos = nanotubos semiconductores) están marcados en rojo y verde respectivamente sobre la versión de color original de este dibujo de nanotubos en el intervalo de diámetro de $1,1$ a $1,4\text{ nm}$ en correlación con las energías de excitación usadas para adquirir el espectro de Raman (región verde = $2,41 \pm 0,1\text{ eV}$, 514 nm ; región roja = $1,96 \pm 0,1\text{ eV}$, 633 nm .)

MET y difracción de electrones

- 40 El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión indica que los haces que constituyen las fibras, tanto CDS como tiofeno, tienen típicamente el intervalo de diámetro de $30-60\text{ nm}$ (Figura 7A y 7B respectivamente). A partir del análisis HREM, las fibras de CDS están compuestas de SWCNT y aquellas obtenidas con tiofeno como precursor de azufre están compuestas de DWCNT colapsadas (Figuras 7C y 7D respectivamente), confirmando los hallazgos del análisis de Raman.

- 45 Los diámetros y distribución de diámetro de los nanotubos se presentan en la Tabla 3 y Fig. 8. Se puede observar que los diámetros obtenidos a partir del análisis MET de las fibras de CDS coinciden mucho con aquellos obtenidos a partir de la espectroscopía de Raman (caracterización en masa).

Tabla 3: Diámetros promedio de los nanotubos de carbono de una sola pared obtenidos usando CDS y nanotubos de carbono de doble pared colapsados obtenidos usando tiofeno, a partir de MET y RBM.

Fibra	Diámetro _{MET} (nm)	Diámetro _{RBM} (nm)
CDS: SWCNT metálica	$1,4 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,2$
Tiofeno:DWCNT	$7,6 \pm 2,3$	ND

- 50 Las distribuciones de diámetros, determinadas usando MET se presentan en la Figura 8, que muestra (A) la distribución de diámetro de nanotubos de carbono obtenidos usando CDS y (B) la distribución de diámetro de

nanotubos de carbono obtenidos usando tiofeno.

Se llevó a cabo la difracción de electrones sobre haces de fibras (por ejemplo, las que se representan en las Figuras 7A y B). El patrón de electrones a partir de fibras obtenidas usando CDS mostró un patrón de puntos claros, posicionados para indicar tubos con estructura de silla (n,n), con un ángulo quiral de 30 °. En correlación con las mediciones de diámetro, esto sugiere que los tubos son tubo (10,10). Los tubos con estructura de brazo de silla son metálicos y, por lo tanto, esto da como resultado una coincidencia con la caracterización mediante espectroscopía de Raman. Los patrones de difracción de electrones a partir de las fibras obtenidas a partir de tiofeno están compuestos de anillos continuos que se corresponden con reflejos (10-10) y (11-20), que muestra que los nanotubos tienen una distribución continua de helicidades (es decir, una mezcla de distintas quiralidades).

Un patrón de difracción de electrones de ejemplo se muestra en la Figura 11A, para un haz de nanotubos de carbono que tiene quiralidad con estructura de brazo de silla. Solo se muestra la mitad del patrón hexagonal de puntos, los puntos restantes se oscurecen con una sombra. La flecha indica el eje principal de los nanotubos de carbono. La Figura 11B muestra la misma imagen, que se ha marcado para mostrar la ubicación de los puntos de difracción. La posición de los tres puntos de difracción visibles del patrón hexagonal se indica con puntos de marcador ovals. Un patrón de difracción de electrones de ejemplo similar se muestra en la Fig. 12A. La Fig 12B muestra la misma imagen que la Fig. 12A, marcada para subrayar la ubicación de los puntos de difracción.

Partículas de catalizador

Se examinaron las partículas del catalizador formadas cuando se usa CDS. Las partículas se congelaron y extrajeron de la zona del reactor donde se formaron (en el intervalo de temperatura de 400-600C. Se muestra una imagen HREM de las partículas de catalizado extraídas en la Figura 9A. La distribución de diámetro de estas partículas, determinadas usando HREM se muestra en la Figura 9B. Esta figura muestra que las partículas del catalizador tienen una estrecha distribución de tamaño.

Los valores de diámetro promedio de las partículas del catalizador "congeladas" es de 2,5±0,8 nm y la relación del diámetro promedio de las partículas del catalizador con las de los nanotubos de carbono de una sola pared es de aproximadamente 1,8, que coincide mucho con las que se han dado a conocer en la literatura.

Propiedades de la fibra

Propiedades mecánicas y eléctricas

Las propiedades mecánicas de la fibra del nanotubo de carbono de una sola pared metálico (obtenida usando CDS) y la fibra de nanotubo de carbono de doble pared (obtenida usando tiofeno) se presentan en la Tabla 4. Las fibras compuestas de fibras DWCNT colapsadas se espera que sean superiores mecánicamente, debido a la gran área de contacto entre los nanotubos mantenidos por las fuerzas van der Waals dentro de los haces, que se evidencia en los valores de resistencia a la tracción y rigidez.

Tabla 4: Características de la fibra y propiedades de los atributos mecánicos de fibras SWCNT y DWCNT metálicas junto con las de alambre de cobre de grado de cableado eléctrico.

Material	Características de la fibra		Propiedades mecánicas	
	Diámetro (µm)	Densidad lineal (g Km ⁻¹)	Sp. Resistencia (GPa SG ⁻¹)	Sp. Rigidez (GPa SG ⁻¹)
Fibra SWCNT metálica	10-15	0,04	0,5	10
Fibra DWCNT	10-15	0,04	1	20
Cobre AWG 10	1820	2,3x10 ⁴	0,03	14

La **Tabla 5** a continuación ilustra las propiedades típicas de materiales, que incluye una fibra no optimizada dentro del ámbito de la presente invención (fila final)

Material	Conductividad	Densidad volumétrica	Densidad lineal	Conductividad específica	Densidad de corriente	Resistencia específica	Rigidez específica
	S/m x 10 ⁶	g/m ³ x 10 ⁶	g/km	S/m/g/m ³	(A/mm ²)	GPa/SG	GPa/SG
Cobre (electrolítico)	58	8,9	-	6,5	2-10	0,025	13
Aluminio	38	2,7	-	14,1	4	0,026	26
Acero/Hierro	10	7,9	-	1,3	-	0,038	27
Fibra de carbono T300 TORAY	0,06	1,8	-	0,03	-	1,96	128
Fibra de carbono de alto rendimiento (M60J) TORAY	0,14	1,9	-	0,07	-	2,06	309
Hilo de CNT "no metálico"	0,1-0,7	0,8-1,2	0,02-0,1 (dependiendo de la velocidad de enrollamiento)	0,1-0,7	30	0,8-1,2	60-140
Hilo de CNT "metálico"	0,7-3 (hasta el momento)	0,8-1,2	0,02-0,1 (dependiendo de la velocidad de enrollamiento)	0,7-3	80	0,8-1	60-140

En esta tabla, parámetro de conductividad específica que tiene en cuenta tanto la conductividad eléctrica como la densidad de un conductor. En la Tabla 5 a continuación, se estimaron los valores para la conductividad específica, a partir de valores experimentalmente obtenidos para la conductancia, longitud y densidad lineal, usando la ecuación siguiente:

$$5 \quad \sigma' = \frac{G * L}{LD} 10^3$$

en la que G es conductancia (en Siemens), L es la longitud (en metros) y LD es la densidad lineal (en tex, o g km⁻¹), y σ' es la conductividad específica en:

$$\frac{\text{S m}^{-1}}{\text{g cm}^{-3}}$$

10 Se entenderá que tanto la conductividad eléctrica como la densidad de un conductor son importantes en muchas aplicaciones de ingeniería, por ejemplo, en líneas eléctricas aéreas.

15 En los ejemplos anteriores, sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la degradación térmica del ferroceno en la atmósfera de hidrógeno empieza a aproximadamente 673K a proporcionar átomos de hierro (d=0,3 nm) que crecen posteriormente en nanopartículas (que actúan como catalizadores para la nucleación y crecimiento de nanotubos). Se cree que estas nanopartículas pasan a través del reactor en la dirección de flujo, a lo largo del perfil de temperatura. La degradación térmica del precursor de azufre (CDS o tiofeno) en la materia prima de reacción lleva a la interacción de las nanopartículas de hierro con el azufre. A esto lo denominamos sulfidización. La adición de azufre, un promotor reconocido en el crecimiento de nanotubos de carbono, permite la producción de largos nanotubos de carbono (típicamente mm). Se cree que esto puede potenciar la integridad mecánica de la masa de nanotubos de carbono producidos. Esto puede facilitar la producción de materiales de carbono, tales como
20 fibras y películas, a partir de nanotubos de carbono.

Los anteriores ejemplos aseguran el efecto de distintos precursores de azufre, con un variado comportamiento de degradación térmica. Esto se altera cuando el azufre se vuelve disponible para las nanopartículas de hierro en crecimiento. Se cree que el azufre actúa como agente de detención, deteniendo o ralentizando el crecimiento de las nanopartículas. Esto se cree que afecta a la estructura de los nanotubos de carbono formados.

25 La estabilidad térmica del CDS es inferior al tiofeno, especialmente en una atmósfera con hidrógeno reducido. Los enlaces dobles adyacentes en CDS se espera que se sometan fácilmente a hidrogenación seguida por eliminación del azufre en la forma de H₂S. Este compuesto fácilmente sulfidiza las nanopartículas de hierro. Por el otro lado, el tiofeno es resistente a la hidrogenólisis debido a su estabilidad como un compuesto aromático. Cuando se usa CDS, la temperatura en la que el azufre se vuelve disponible para las partículas del catalizador es inferior a la temperatura
30 en la que el azufre se vuelve disponible para las partículas del catalizador cuando se usa tiofeno.

Tal como se muestra en la Figura 10A, las temperaturas de degradación térmica de ferroceno y CDS son cercanas entre sí. Por lo tanto, se cree que las partículas del catalizador están sulfidizadas en las etapas tempranas de su crecimiento. Esto se cree que da como resultado partículas de catalizador en las que al menos el 70 % en número de las partículas del catalizador tiene un diámetro en el intervalo de 0,5 nm a 4,5 nm. Se cree que las pequeñas
35 partículas de catalizador tienden a proporcionar nanotubos de carbono de una sola pared.

En cambio, existe una diferencia mucho mayor entre las temperaturas de degradación térmica del tiofeno y el ferroceno, tal como se muestra en la Figura 10B. Por lo tanto, las nanopartículas crecen mucho más antes de que se encuentren con azufre obtenido mediante la degradación de tiofeno. Antes de esto, las partículas de hierro crecen a 8-10 nm de diámetro. Estas nanopartículas más grandes tienden a producir nanotubos de carbono con un mayor diámetro, que tienden a ser de doble pared y colapsados.
40

Los experimentos se repitieron con etanol como fuente de carbono (la descomposición de etanol proporciona un suministro de carbono a temperaturas mucho inferiores (aproximadamente 873K) que el metano). En el caso de fibras de nanotubos de carbono obtenidas a partir de etanol, el CDS lleva a la formación de nanotubos de carbono de una sola pared metálicos, mientras que el tiofeno proporcionó nanotubos de carbono de doble pared colapsados.
45 Además, se sometió a ensayo el efecto de la presencia de helio (se ha informado recientemente que tiene un papel en la formación de los nanotubos metálicos; Referencia 3) sobre la formación de nanotubos metálicos, llevando a cabo tiradas de etano en ausencia y presencia de helio. Ambos proporcionaron resultados idénticos y la presencia de helio no pareció afectar significativamente el procedimiento.

Las realizaciones preferentes se han descrito a modo de ejemplo solo. Modificaciones a estas realizaciones, realizaciones adicionales y modificaciones de las mismas resultarán aparentes al experto en la técnica y como tal se encuentran dentro del ámbito de la presente invención.
50

REFERENCIAS

El contenido de cada una de las siguientes referencias se incorpora en el presente documento en su totalidad.

1. Koziol, K. y col.; High-Performance Carbon Nanotube Fiber; Science 318, 1892 (2007)
2. Motta, M. S. y col.; The Role of Sulphur in the Synthesis of Carbon Nanotubes by Chemical Vapour Deposition at High Temperatures; J. Nanosci. Nanotech. 8 1-8 (2008)
- 5 3. Harutyunyan y col.; Preferential Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Conductivity; Science 326, 116 (2009)
4. Carbon Nanotubes; Ed: Jorio, Dresselhaus and Dresselhaus Springer Verlag Heidelberg 2008
5. Kataura y col.; Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes; Syn. Met. 103 2555-2558 (1999)
6. Cheng y col.; Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons; Chem. Phys. Lett. 289 602-610 (1998)

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de nanotubos de carbono en una cámara de reacción, comprendiendo el procedimiento
- 5 proporcionar una pluralidad de partículas de catalizador flotantes, en las que al menos el 70 % en número de las partículas del catalizador tienen un diámetro inferior o igual a 4,5 nm; y
- poner en contacto las partículas de catalizador flotantes con una fuente de carbono en fase gaseosa a una temperatura de formación de nanotubos de carbono de al menos 900 °C para producir nanotubos de carbono, en el que las partículas de catalizador flotantes se proporcionan mediante:
- 10 la iniciación del crecimiento de las partículas del catalizador mediante degradación térmica de una sustancia fuente de catalizador, empezando la degradación térmica de la sustancia fuente de catalizador a una primera temperatura de comienzo que es de 700 °C o menos y, posteriormente,
- la detención del crecimiento de las partículas del catalizador usando un agente de detención que es azufre, proporcionándose el agente de detención a las partículas del catalizador mediante degradación térmica de una
- 15 sustancia fuente de agente de detención que comprende al menos un átomo de azufre, empezando la degradación térmica de la sustancia fuente de agente de detención a una segunda temperatura de comienzo que es de 800 °C o menos,
- en el que la segunda temperatura de comienzo se encuentra en el intervalo de temperaturas de 10 °C más que la primera temperatura de comienzo a 350 °C más que la primera temperatura de comienzo y en el que la sustancia
- 20 fuente de agente de detención, la sustancia fuente de catalizador y la fuente de carbono pasan a través de la cámara de reacción en la fase gaseosa en una dirección de flujo y la temperatura en la cámara de reacción varía a lo largo de la dirección de flujo desde la primera temperatura de comienzo a la segunda temperatura de comienzo a la temperatura de formación de nanotubos de carbono, **caracterizado porque** la sustancia fuente de agente de detención es disulfuro de carbono.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que se lleva a cabo sustancialmente de forma continua
- 25 durante al menos 10 minutos.

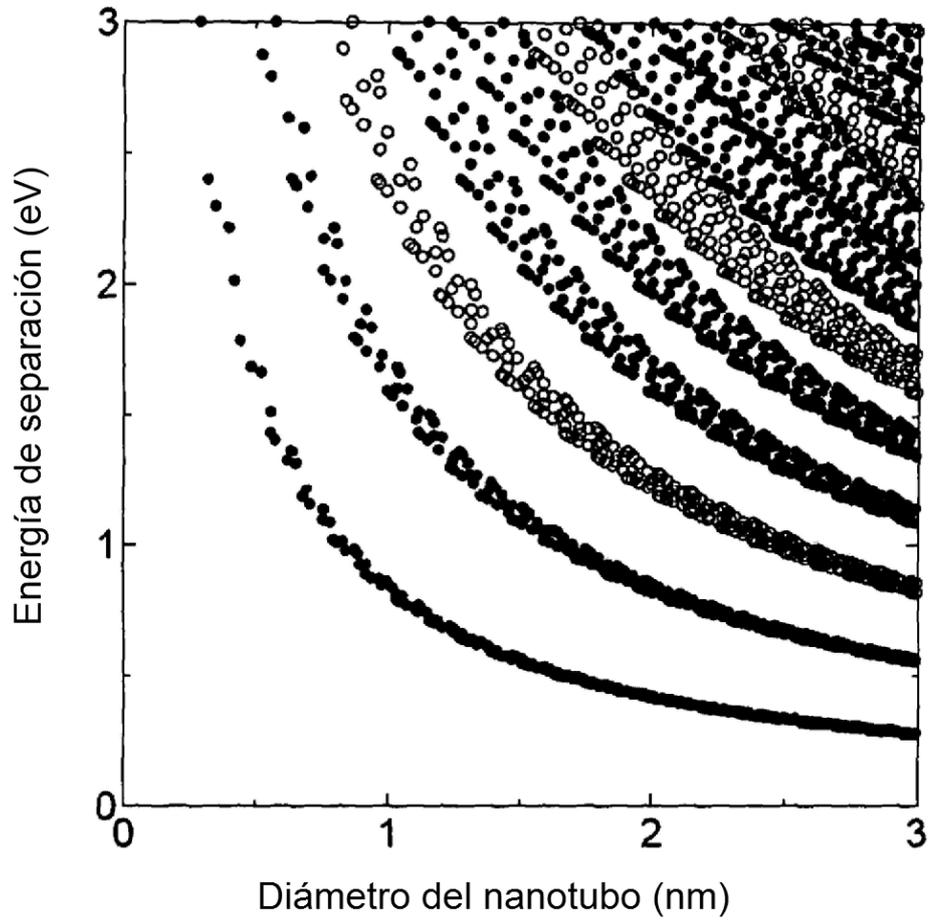


FIG 1

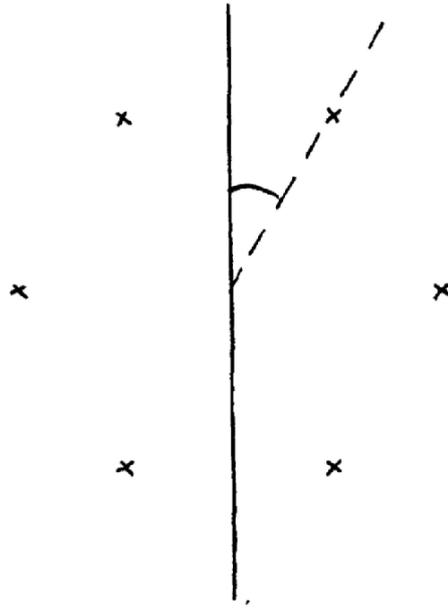


FIG 2A

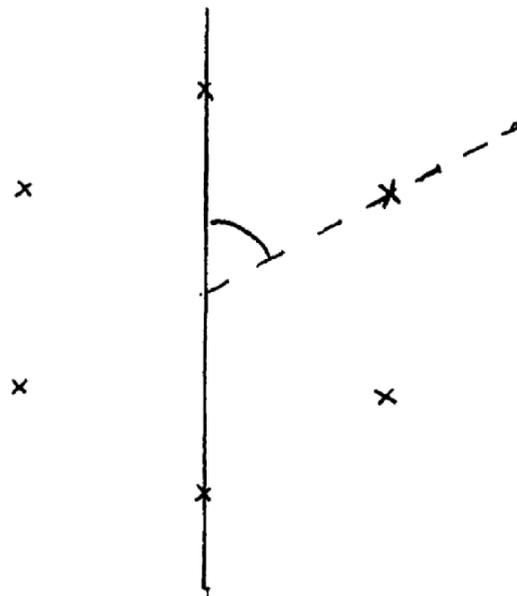


FIG 2B

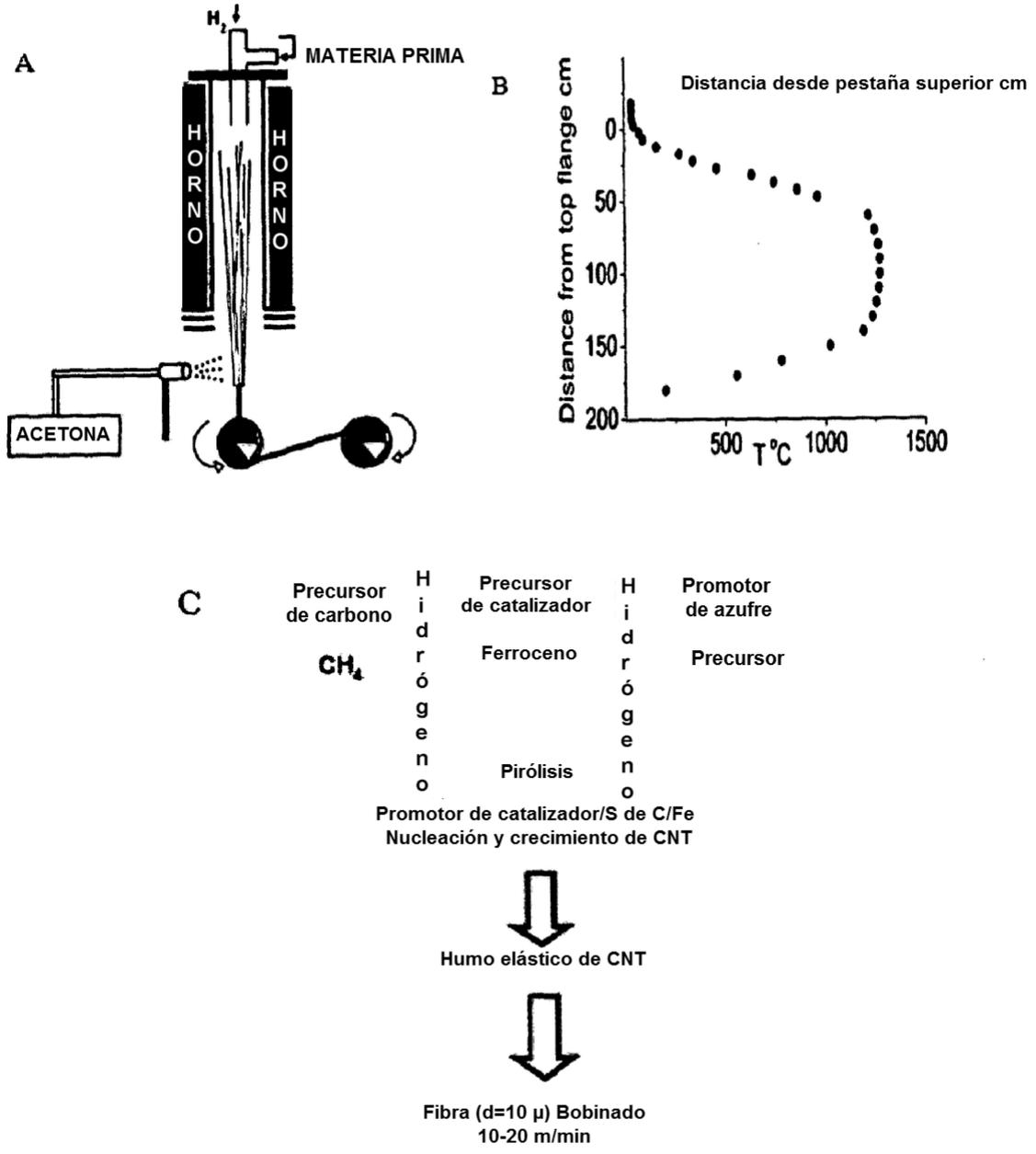


FIG 3

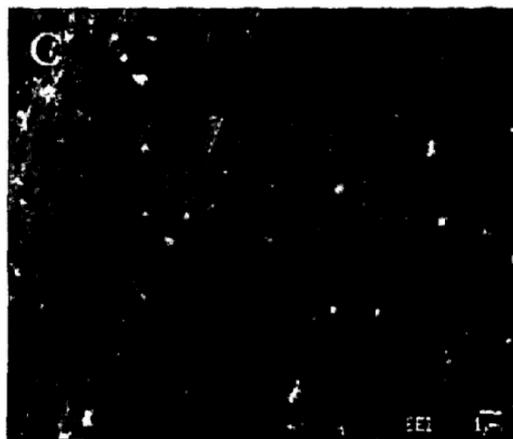
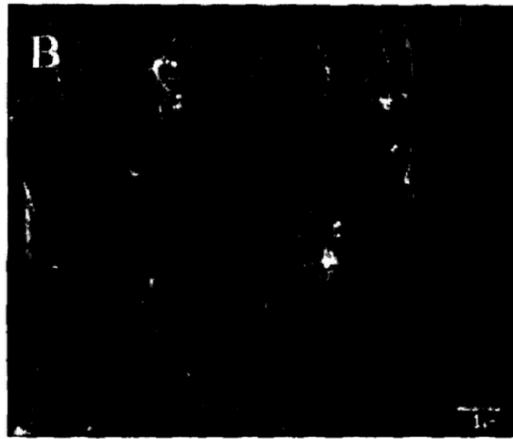


FIG 4

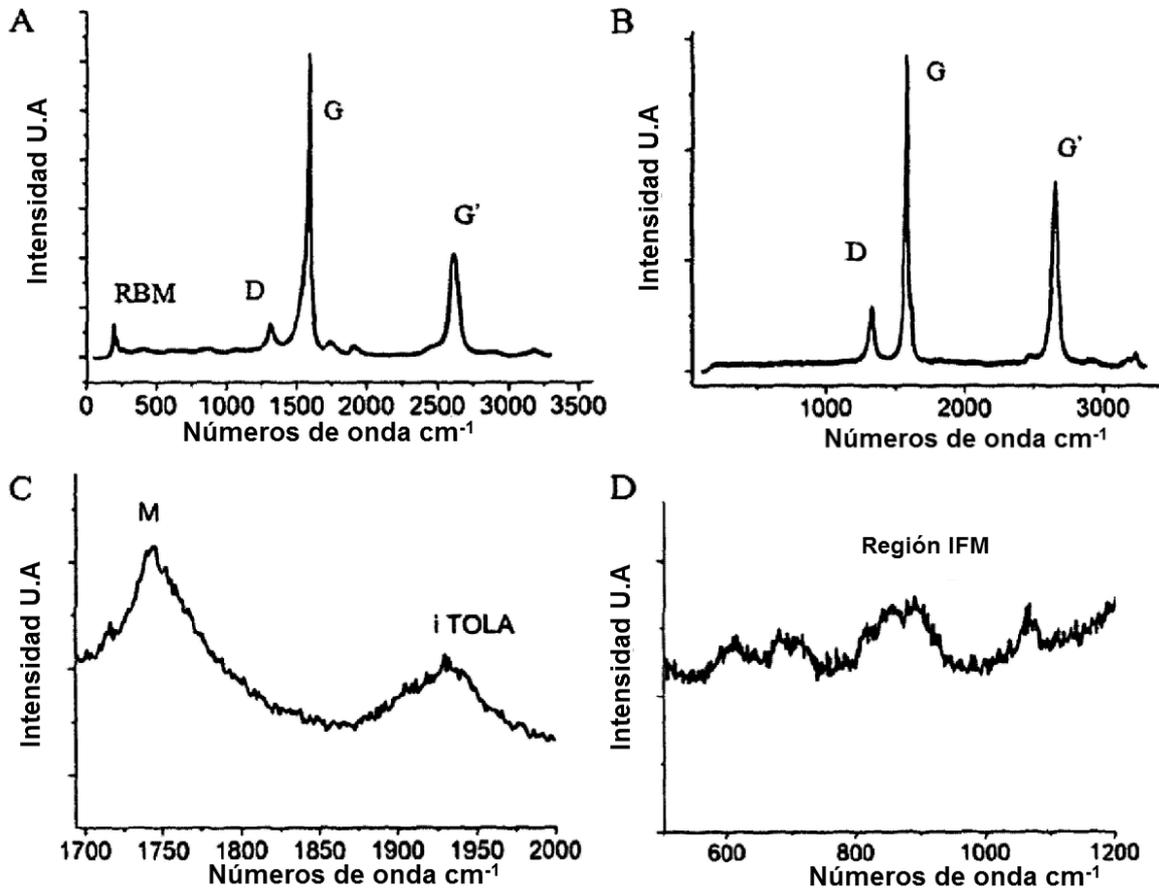


FIG 5

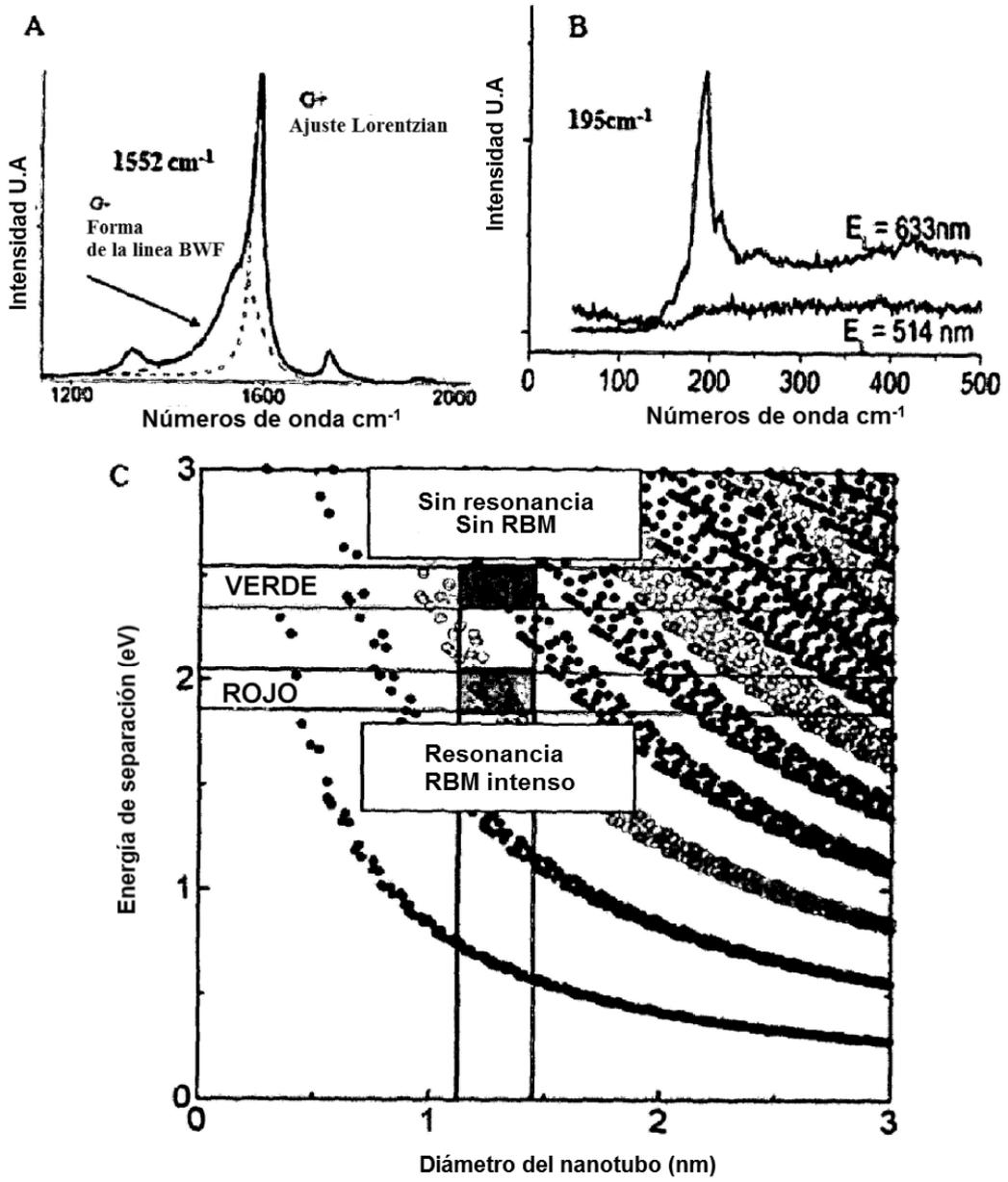


FIG 6

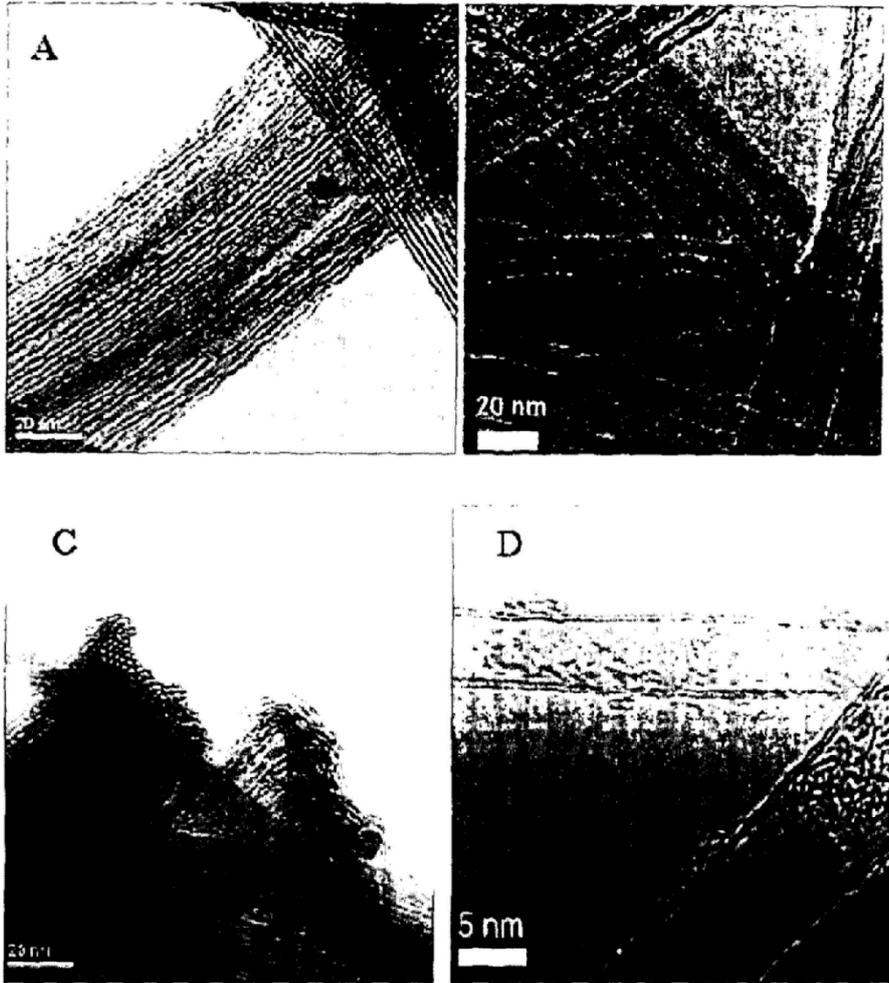


FIG 7

A

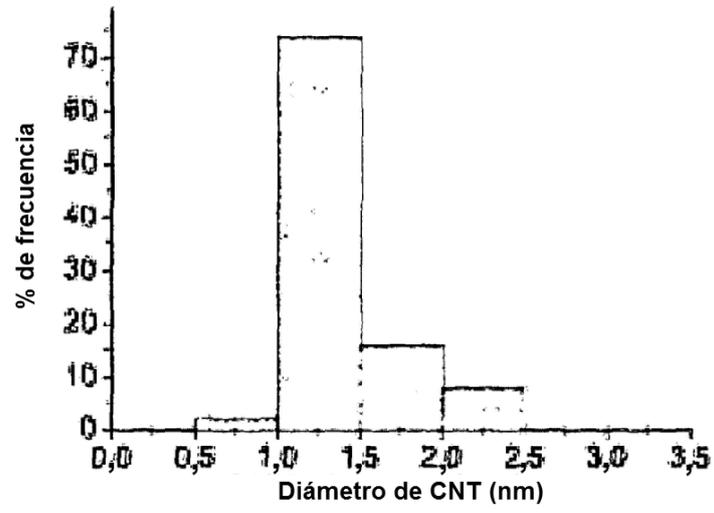


FIG 8A

B

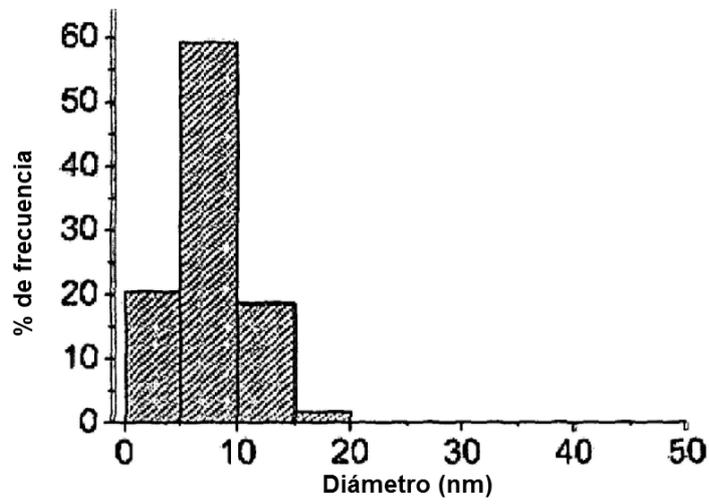


FIG 8B

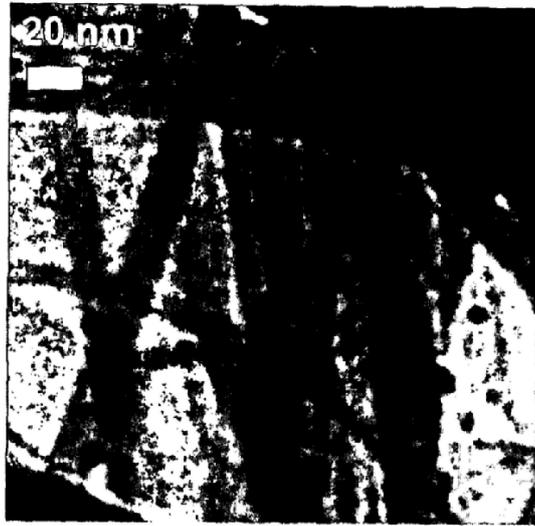


FIG 9A

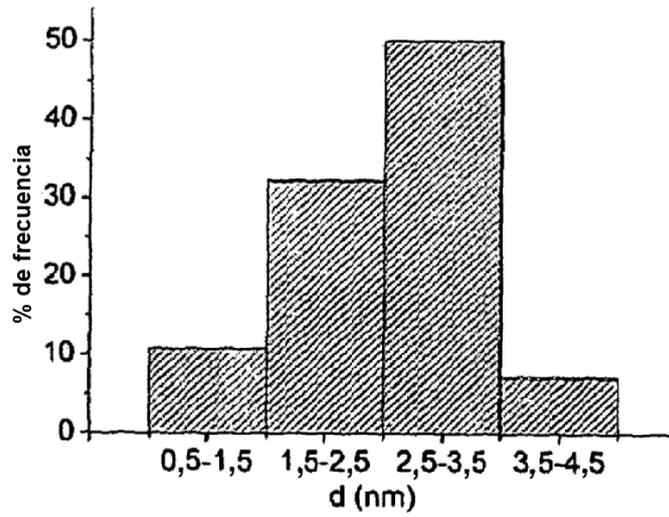


FIG 9B

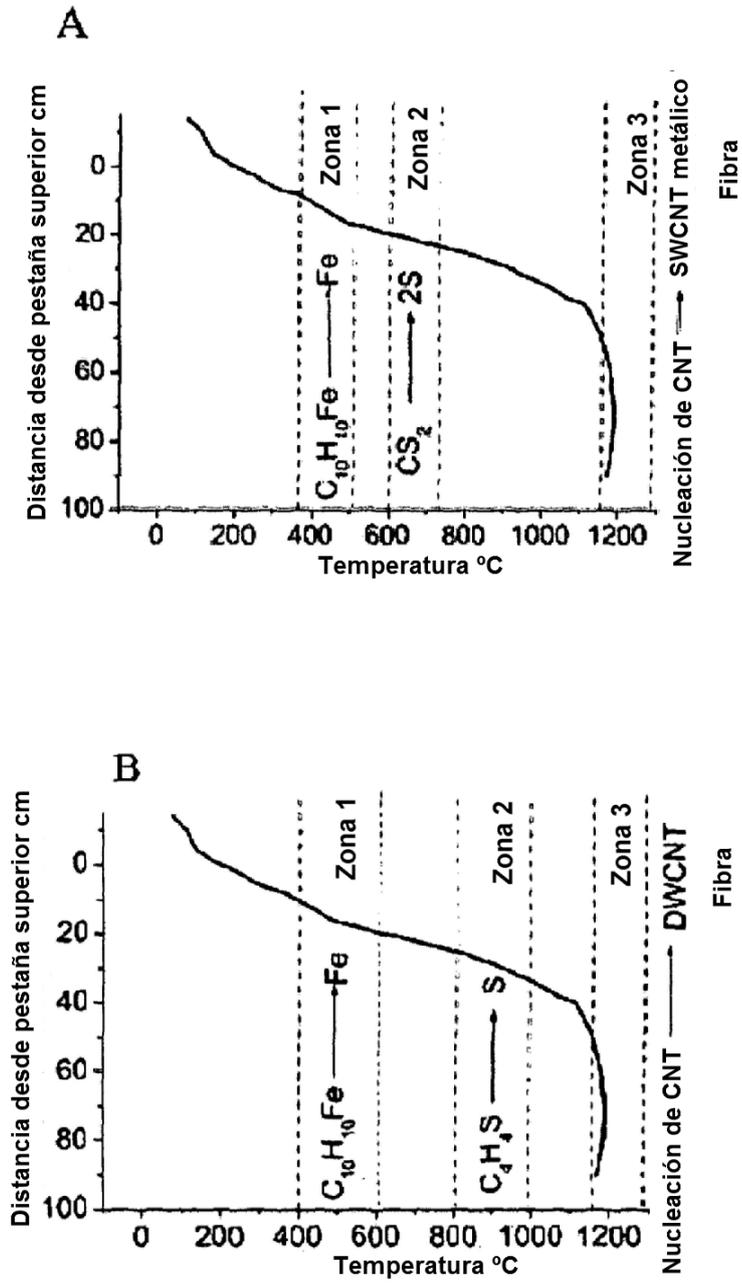


FIG 10

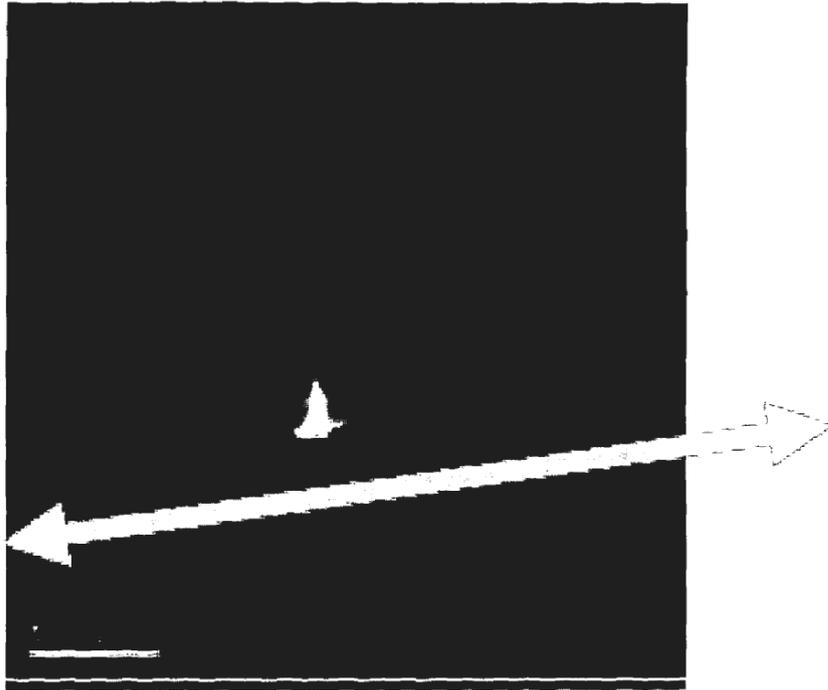


FIG 11A

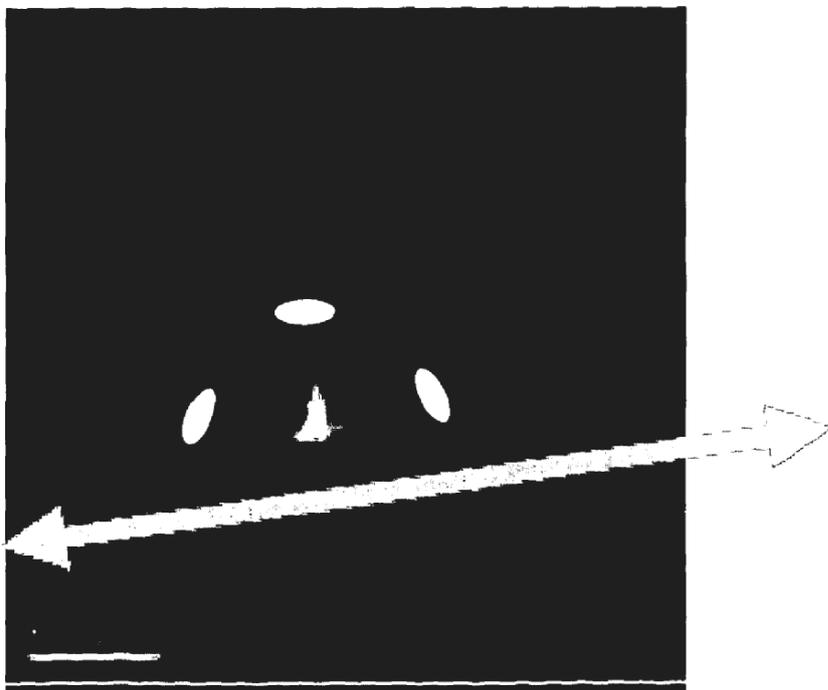


FIG 11B

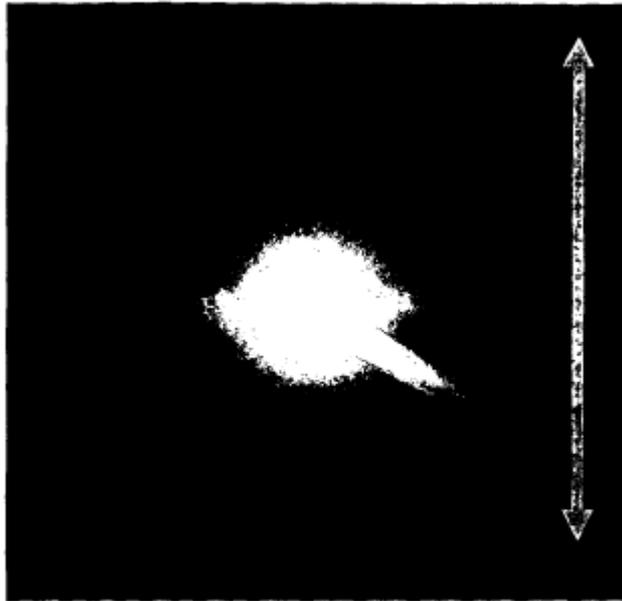


FIG 12A

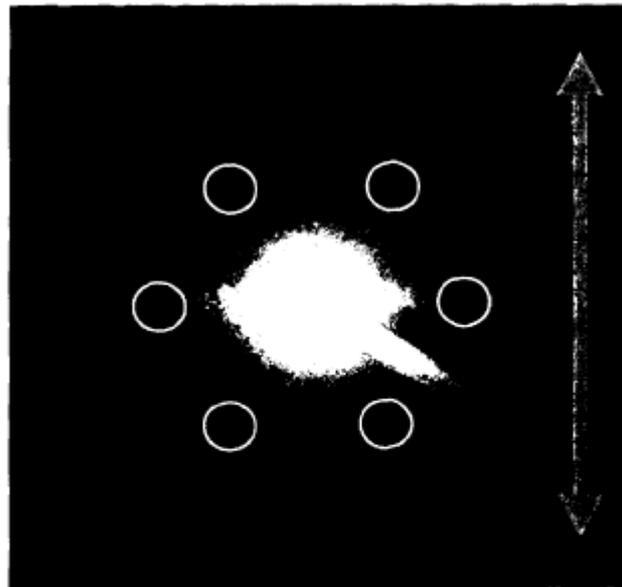


FIG 12B