

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 037**

51 Int. Cl.:

C01B 32/15	(2007.01)	B01J 35/00	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)		
B01J 21/18	(2006.01)		
B01J 23/42	(2006.01)		
B82Y 30/00	(2011.01)		
B82Y 40/00	(2011.01)		
C09K 5/14	(2006.01)		
H01B 1/04	(2006.01)		
H01M 4/92	(2006.01)		
B01J 20/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2011 PCT/NL2011/050628**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12036555**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2011 E 11760877 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2616391**

54 Título: **Nanoestructuras de carbono y redes producidas por deposición química en fase de vapor**

30 Prioridad:

17.09.2010 NL 2005365

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

28.01.2020

73 Titular/es:

**CARBONX IP B.V. (100.0%)
Rembrandt Tower, 35th Floor, Amstelplein 1
1096 HA Amsterdam, NL**

72 Inventor/es:

**KOWLGI, KRISHNA NARAYAN KUMAR;
KOPER, GERARDUS JOSEPH MARIA y
VAN RAALTEN, RUTGER ALEXANDER DAVID**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 739 037 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

Nanoestructuras de carbono y redes producidas por deposición química en fase de vapor

CAMPO DE LA INVENCION

5 [0001] La presente invención se refiere a nanotubos de carbono (CNT). Más particularmente, la invención se refiere a redes de nanotubos de carbono, redes de CNT particulares, su producción y el uso de tales redes en materiales compuestos. La invención se refiere también a composiciones adecuadas para usar en la producción de redes de nanotubos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 [0002] Los nanotubos de carbono son estructuras tubulares formadas por una o más capas de grafeno. Desde el descubrimiento de un proceso sintético para hacer nanotubos de carbono a principios de la década de los noventa, se ha concentrado mucha atención en los CNT debido a sus excelentes propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas y su gran superficie específica. En base a ello, se han sugerido todo tipo de aplicaciones, que varían desde componentes microelectrónicos, pantallas, radiocomunicación hasta celdas de combustible.

15 [0003] Hay tres métodos principales para la síntesis de nanotubos de carbono de pared única y múltiple, incluidas la descarga de arco eléctrico de barra de grafito, la ablación con láser de carbono y la deposición química en fase de vapor de hidrocarburos. Sin embargo, los métodos más rentables para sintetizar nanotubos de carbono se han basado en la deposición química en fase de vapor (CVD). La CVD térmica catalizada por metal usa típicamente una materia prima económica y tiene requisitos de energía relativamente bajos, y por lo tanto ha atraído interés con el fin de la síntesis en masa. En los métodos de CVD, un gas con carbono se descompone a altas temperaturas y, bajo la influencia de un catalizador finamente dividido (normalmente hierro, níquel, cobalto u otros metales de transición o aleaciones), los átomos de carbono se unen para formar CNT. Las partículas de catalizador se pueden fabricar *in situ* mediante la descomposición de compuestos organometálicos o se pueden insertar en el horno de CVD sobre un sustrato fijo.

25 [0004] EP 1952467 se refiere a estructuras de nanohilos e interconectadas, redes de nanohilos porosas que comprenden tales estructuras. El nanohilo sirve como un núcleo para una plantilla para el desarrollo de redes de carbono. Para maximizar la accesibilidad y la utilización del catalizador, por ejemplo, en aplicaciones de celdas de combustible, EP'467 muestra cómo depositar una película o capa fina de catalizador metálico sobre la superficie de los nanohilos. Sin embargo, los enlaces íntimos entre el soporte de los nanohilos y las partículas de catalizador depositadas sobre el mismo se reflejan en la limitada eficacia del catalizador y las propiedades de conductividad. Adicionalmente, las partículas de catalizador situadas encima de la estructura de carbono hacen que estas sean más vulnerables a la desorción. Además, las nanoestructuras así obtenidas son no cristalinas, lo que volvería a estas estructuras menos adecuadas para muchas aplicaciones.

35 [0005] Se reconoce ampliamente en la técnica que la CVD resulta típicamente en una gran cantidad de impurezas debido al poco control sobre las propiedades del catalizador además de otras razones. US 2006/0104889 muestra catalizadores de tamaños medios de partícula pequeños con una distribución de tamaños estrecha, por otra parte, difíciles de sintetizar. US'889 propone partículas de catalizador con un tamaño de entre 1 a 50 nm soportadas sobre un óxido en polvo con una proporción en peso de partículas a soporte de 1:1-1:50.

40 [0006] EP 1334064 divulga un proceso para preparar nanotubos de carbono que comprende suspender partículas metálicas finas de dimensiones nanométricas en una fase gaseosa. Esto permite el control de la forma y la estructura de los nanotubos de carbono. Las nanopartículas metálicas tienen un tamaño medio en el orden de unos pocos a varias centenas de nanómetros. Se ha intentado controlar la pureza de los CNT a través del uso de un surfactante, lo que debería evitar la cohesión de las partículas metálicas coloidales.

45 [0007] EP 2123602 divulga nanotubos desarrollados usando un proceso de CVD donde se genera una capa S de proteínas sobre un sustrato y se usa como una máscara sobre la que se depositan nanopartículas inorgánicas a través de la incubación y la reducción de la solución de la sal metálica correspondiente. Esto sugiere un ensamblaje físico de nanoestructuras discretas en las figuras 1 y 2, sin ninguna interconectividad química entre esas estructuras.

50 [0008] Sin embargo, las estrechas distribuciones de tamaño de las partículas de catalizador metálico aplicadas en la técnica tales como las anteriores solo se pueden proporcionar en densidades bajas. Aunque se haga uso de una microemulsión para estabilizar las partículas metálicas, las concentraciones de partículas metálicas son típicamente de aproximadamente pocos mM, bajo pena de disolución. Para ese ejemplo particular en EP 1334064, la

concentración máxima de partículas metálicas es de 10 mM. Sin embargo, hasta el momento, con estos tipos de concentraciones no se han observado en la técnica redes de nanoestructuras de carbono.

[0009] Además, independientemente de los intentos anteriores de controlar el tamaño de partícula en la CVD, Takenaka et al. "Formation of carbon nanotubes through ethylene decomposition over supported Pt catalysts and silica-coated Pt catalysts" Carbon 47 (2009) 1251-1257, muestra que un tamaño inicialmente controlado de partículas metálicas no es ninguna garantía de éxito, porque, sin ninguna medida preventiva, las partículas metálicas se agregan seriamente durante la descomposición de carbono real.

[0010] Devaux et al. "Formation mechanism and morphology of large branched carbon nano-structures" Carbon, Elsevier, Oxford (GB), vol. 47(5) (2009), páginas 1244-1250 [XP025971102] implica un estudio exhaustivo usando SEM, TEM, HRTEM y EDS se ha usado para seguir las nanoestructuras de carbono producidas por la descomposición del benceno en un proceso de CVD de presión reducida en función de las condiciones de síntesis usadas.

[0011] Por lo tanto, la técnica trata de mejorar el control de la agregación del catalizador y, consecuentemente, la pureza y la uniformidad de las nanoestructuras de carbono. También son necesarios métodos simples basados en la CVD para producir redes de nanoestructura de carbono químicamente interconectadas.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0012] Los inventores han descubierto un método rentable para fabricar nanotubos de carbono (CNT) formando y desarrollando nanotubos alrededor de una distribución monodispersa de partículas metálicas de tamaño nanométrico. En particular una red de nanotubos de carbono químicamente interconectados se puede sintetizar por este método, que no tiene precedentes. Cuando se usan las redes como productos de relleno en compuestos, imparten propiedades eléctricas, fuerza mecánica, propiedades térmicas y resistencia química sin precedentes en el estado de la técnica. Se dan ejemplos de algunas de estas propiedades en los ejemplos adjuntos.

[0013] Se hace uso de la tecnología descrita en WO 2010/041937, fuera del campo de las nanoestructuras de carbono, que proporciona una alta densidad y una distribución de tamaños estrecha de partículas metálicas de tamaño controlado, que se desarrollan en microemulsiones bicontinuas. El carácter de microemulsión permite un buen control del tamaño de partícula y la monodispersidad. Las revelaciones de los inventores hacen posible reducir drásticamente las impurezas durante la CVD a la vez que permiten el desarrollo de prácticamente cualquier nanoestructura. Se evita la deposición del catalizador.

[0014] En el proceso de la invención es clave que los nanotubos se desarrollen alrededor de las partículas de catalizador preparadas en la microemulsión bicontinua. Sorprendentemente, aunque se pierde el carácter de microemulsión bicontinua en el entorno de la CVD a temperatura elevada, se mantiene el tamaño de las partículas metálicas, y la agregación es -a diferencia de otros sistemas estabilizantes en la técnica- menos probable que ocurra. Aunque los inventores no desean estar atados a ninguna teoría, se cree que la razón está en que la microemulsión se carboniza alrededor de las partículas por encima de 770 K, previniendo así que estas se sintericen durante la descomposición del carbono.

[0015] Además, a través del uso de una microemulsión bicontinua para fabricar las partículas metálicas es posible alcanzar concentraciones de partículas más altas que con cualquier otro sistema, incluidas las microemulsiones de gotitas (agua en aceite, fase L2) tales como las descritas en WO 81/02688. En el campo, el término 'L2' se reserva para las emulsiones consistentes en agregados pequeños de surfactante y agua en una fase oleosa continua. En aras de la exhaustividad, se confirma en los ejemplos adjuntos que el uso de la microemulsión de tipo L2, por ejemplo, en el proceso de CVD de EP 2123602, no produce ninguna red. Sin embargo, se observa que la misma WO'688 está fuera del campo de los nanotubos de carbono y carece de cualquier indicación del proceso de CVD.

[0016] Aunque los inventores no desean atarse a ninguna teoría, creen que las mayores concentraciones de partículas se pueden atribuir al control de la cinética de los átomos precursores de la producción, los núcleos y, subsecuentemente, las partículas a través de la nanoestructura intrincada de la microemulsión bicontinua. Además, las altas concentraciones de surfactante disponibles en la microemulsión bicontinua estabilizan la enorme superficie creada por muchas partículas pequeñas. Con ello es posible aumentar las concentraciones de partículas metálicas órdenes de magnitud por encima de las microemulsiones de gotitas. Los autores hipotetizan que, con una alta concentración de nanopartículas de catalizador, se crean varios centros de nucleación que se siguen desarrollándose hasta formar las ramificaciones que forman la base de la red de nanotubos de carbono. La técnica no se pronuncia sobre tales redes.

[0017] En relación al producto, los nanotubos de carbono y sus redes así obtenidas son distinguibles de aquellos nanotubos producidos según el estado de la técnica, en cuanto a estructura y porosidad, pero también en cuanto a sus propiedades químicas, eléctricas y mecánicas (tales como la conductividad y la permitividad), que pueden fácilmente verificarse sin carga excesiva por la persona experta usando técnicas espectroscópicas convencionales (por ejemplo, la espectroscopia dieléctrica). Estas propiedades pueden beneficiar a aplicaciones tales como en la catálisis (por ejemplo, heterogénea, electrocatálisis), la metalurgia (por ejemplo, ánodos para la producción de aluminio), la electrónica (por ejemplo, dispositivos de almacenamiento, procesadores), los sensores (por ejemplo, para biomoléculas, iones tóxicos en agua) y estructuras para artículos de utilidad (por ejemplo, partes de aeronaves o automóviles, productos de deportes). Se discuten detalles de estas propiedades en los ejemplos adjuntos.

10 LISTA DE LAS FIGURAS

[0018]

La figura 1 compara nanopartículas de platino producidas usando (a) una microemulsión tipo gotita ('L2') y (b) una microemulsión bicontinua;

La figura 2 muestra la distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas producidas en una microemulsión bicontinua medida por dispersión dinámica de la luz. Este lote particular implica partículas de 5 nm correspondientes a la receta del ejemplo 1;

La figura 3a muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de unas redes de nanotubos de carbono. Las estructuras más gruesas y más largas son agrupaciones de nanotubos más pequeños;

La figura 3b destaca los nodos donde los nanotubos de carbono forman redes con superposiciones ilustradas;

La figura 4 muestra que los nanotubos están químicamente interconectados. Los puntos negros son catalizadores de nanopartículas que se usaron para desarrollar los tubos;

La figura 5 muestra un nanotubo de carbono de pared múltiple que tiene un extremo tapado. La envoltura más ligera alrededor de un núcleo oscuro de los nanotubos podría deberse a una capa amorfa o deberse a una aberración a causa de la curvatura del nanotubo;

La figura 6 muestra la discrepancia en la forma y la estructura entre nanotubos de última generación (b) y las redes de CNT (a) según la invención. La figura 6a muestra una red 'tipo esponja' de CNT enlazados químicamente según la invención. La figura 6b ilustra CNT típicos disponibles comercialmente, no organizados en aglomerados;

Figuras 7a-d: redes de CNT que tienen CNT químicamente enlazados según la invención muestran nuevos tipos de uniones;

La figura 8 muestra redes de nanotubos de carbono desarrolladas usando nanopartículas de catalizador de (a) hierro y (b) plata;

Figura 9: (a) conductividades eléctricas del polimetilmetacrilato y un compuesto que comprende redes de CNT y PMMA; (b) módulo de elasticidad de la poliimida y un compuesto que comprende redes de CNT y poliimidias PI; (c) módulo de elasticidad y tan delta del polietileno y un compuesto que comprende redes de CNT y PE; y (d) módulo de elasticidad y tan delta del epoxi y un compuesto que comprende redes de CNT y epoxi;

La figura 10 compara el espectro Raman de (a) nanotubos de carbono de pared múltiple y (b) redes de CNT;

La figura 11 compara la porosidad de (a) nanotubos de carbono de pared múltiple y (b) redes de CNT;

Figura 12: curva de polarización de la celda de combustible construida con redes de nanotubos de carbono como el electrodo y Nafion® como el electrolito.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0019] Según un aspecto, la invención se refiere a un método para fabricar nanotubos de carbono cristalinos y/o redes de los mismos que comprende (i) proporcionar una microemulsión bicontinua que contiene nanopartículas metálicas con un tamaño medio de partícula de 1 a 100 nanómetros y donde las desviaciones del tamaño de partícula del tamaño medio de partícula son inferiores a un 10%, (ii) poner dicha microemulsión bicontinua en contacto con un sustrato y (iii) someter dichas nanopartículas metálicas y una fuente de carbono gaseosa a la deposición química en fase de vapor, formando así dichos nanotubos de carbono cristalinos y/o redes de los mismos.

[0020] Ventajosamente, la uniformidad de las partículas metálicas se controla en dicha microemulsión bicontinua mezclando una primera microemulsión bicontinua donde la fase acuosa contiene una sal compleja metálica capaz de ser reducida hasta las partículas metálicas fundamentales, y una segunda microemulsión bicontinua donde la fase acuosa contiene un reductor capaz de reducir dicha sal compleja metálica; al mezclar se reduce el complejo metálico, formando así partículas metálicas.

[0021] El entorno bicontinuo controlado estabiliza las partículas contra la sinterización o la maduración de Ostwald. El tamaño, las concentraciones y la durabilidad de las partículas de catalizador se controlan fácilmente. Se considera una experimentación rutinaria ajustar el tamaño medio de partícula metálica en el intervalo anterior, por

ejemplo, cambiando la proporción molar de precursor metálico frente al agente reductor. Un aumento en la cantidad relativa del agente reductor produce partículas más pequeñas. Las partículas metálicas así obtenidas son monodispersas, las desviaciones del tamaño medio de partícula están dentro del 10%, más preferiblemente dentro del 5 %.

5 [0022] Además, la presente tecnología no proporciona ninguna restricción en el precursor metálico real, siempre que se pueda reducir. A diferencia de lo que sucede en la técnica, no es necesario depositar posteriormente capas de materiales catalizadores activos sobre las partículas metálicas así formadas. En la CVD catalítica, las especies catalizadoras eficaces conocidas son los metales nobles (Pt, Pd, Au, Ag), los elementos de la familia del hierro (Fe, Co y Ni), Ru y Cu. Los complejos metálicos adecuados son, pero de forma no limitativa, (i) los precursores de platino tales como H_2PtCl_6 ; $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$; K_2PtCl_4 ; $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$; $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$; $Pt(C_5H_7O_2)_2$, (ii) los precursores de rutenio tales como $Ru(NO)(NO_3)_3$; $Ru(dip)_3Cl_2$ [dip = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina]; $RuCl_3$, o (iii) los precursores de paladio tal como $Pd(NO_3)_2$ o (iv) los precursores de níquel tales como $NiCl_2$ o $NiCl_2 \cdot xH_2O$; $Ni(NO_3)_2$; $Ni(NO_3)_2 \cdot xH_2O$; $Ni(CH_3COO)_2$; $Ni(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$; $Ni(AOT)_2$ [AOT = bis(2-etilhexil)sulfosuccinato].

10
15 [0023] Los agentes reductores adecuados no limitativos son el gas hidrógeno, el hidruro de boro sódico, el bisulfato de sodio, la hidrazina o el hidrato de hidrazina, el etilenglicol, el metanol y el etanol. Son adecuados también el ácido cítrico y la dodecilamina.

20 [0024] El tipo de precursor metálico no es una parte esencial de la invención, como se demuestra en los ejemplos adjuntos. En un aspecto, se selecciona el metal de las partículas de la microemulsión bicontinua, preferiblemente del grupo que consiste en Pt, Pd, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru y Cu, para controlar la morfología de las redes de nanotubos de carbono formadas en última instancia.

25 [0025] Se entiende que el término "nanoestructuras de carbono" comprende los alótropos cristalinos de carbono basados en sp^2 , es decir, sustancias donde un átomo de carbono está unido a tres átomos de carbono adyacentes con un patrón hexagonal, incluidos el grafeno, el fullereno y los nanotubos de carbono. Ventajosamente, a través del uso de las microemulsiones bicontinuas, y con ello la capacidad para proporcionar concentraciones de partículas metálicas uniformes y altas, la persona experta puede preparar cualquier nanoestructura de carbono cristalino deseada, en función del tamaño de partícula metálica real y la densidad aplicada.

30 [0026] Los nanotubos de carbono son la nanoestructura preferida, es decir, moléculas de carbono cilíndricas que tienen un diámetro que varía de varios ángstroms a varios nanómetros, donde la longitud varía entre diez y mil veces el diámetro. Con la presente invención es posible producir CNT tanto de una sola pared como de pared múltiple (por ejemplo, de doble pared), en referencia al número de capas de carbono que forman la pared del nanotubo.

[0027] El método de la invención permite el desarrollo de redes de nanotubos de carbono cristalinas de múltiples nanotubos de carbono, que están químicamente interconectados, a través de todo tipo de uniones, incluidas las uniones Y y H (véase la figura 7).

35 [0028] Los procesos de reacción de la presente invención para formar nanotubos de carbono usando la deposición química en fase de vapor se describen en el estado de la técnica. Por lo tanto, sin estar limitados particularmente en la presente invención, los parámetros del proceso para realizar la presente invención, como la temperatura, el tiempo y la presión, los puede determinar fácilmente una persona experta en la materia del estado de la técnica. Meramente como una guía, las condiciones de reacción en el paso (iii) de uso del catalizador metálico activo, que está depositado en un soporte o portador, para catalizar una reacción de acumulación de carbono para formar nanotubos de carbono incluyen: introducir un gas inerte (por ejemplo, He, Ar o N_2), hidrógeno y un gas de una fuente de carbono en un reactor a una temperatura alta y una presión de 1-5 bares durante un tiempo de reacción de 1-360 minutos. El entorno de alta temperatura varía de 750 a 1100 K, preferiblemente 800 K o superior, más preferiblemente al menos 850 K, particularmente al menos 900 K. Tras la finalización de las reacciones, el soporte se elimina para recuperar los nanotubos de carbono.

[0029] El proceso es preferiblemente un proceso discontinuo, donde el gas que contiene carbono y las partículas catalíticas metálicas están dispuestas en la celda del reactor y se mantienen en la misma durante la duración del periodo de reacción. Alternativamente, el proceso puede ser continuo, donde las partículas catalíticas metálicas y el gas que contiene carbono se suministran continuamente y se mezclan en el reactor.

50 [0030] La fuente de carbono gaseosa incluye hidrocarburos alifáticos, tanto saturados como insaturados, tales como el metano, el etano, el propano, el butano, el hexano, el etileno, el acetileno y el propileno; monóxido de carbono, hidrocarburos oxigenados tales como la acetona y el metanol; hidrocarburos aromáticos tales como el tolueno, el benceno y el naftaleno; y mezclas de lo anterior, por ejemplo, monóxido de carbono y metano. El uso de acetileno promueve la formación de nanotubos de carbono de pared múltiple, mientras que el CO y el metano son los gases

preferidos para la formación de nanotubos de carbono de una sola pared. La fuente de carbono gaseosa puede mezclarse opcionalmente con un gas disolvente tal como el nitrógeno, el helio, el argón o el hidrógeno.

5 [0031] El soporte se selecciona de manera que no reaccionará con el catalizador metálico activo accidentalmente durante un proceso de calentamiento, de modo que el catalizador metálico activo pueda catalizar una reacción de síntesis de los nanotubos de carbono como se desee. El soporte se selecciona preferiblemente de titanio, cobre, acero inoxidable, molibdeno y óxidos inertes tales como sílice (vidrio, cuarzo), cerámica y materiales exóticos tal como el diamante. Se obtienen estructuras excelentes con zeolita para el soporte. Con las partículas de catalizador metálico en emulsión bicontinua, el tipo de soporte no tuvo ningún efecto perjudicial en los nanotubos desarrollados.

10 [0032] Como resultado del proceso según la invención, se obtienen nanotubos cristalinos uniformes donde las nanopartículas metálicas se introducen dentro y se unen físicamente a los nanotubos de carbono, que forman y se desarrollan alrededor de estas partículas. Tras el análisis se ha descubierto que la agregación metálica durante la CVD es mínima, se mantiene el carácter singular.

15 [0033] En un aspecto, la invención se refiere a redes de nanotubos de carbono (CNT) químicamente enlazados, es decir, enlazados de manera covalente, obtenidos u obtenibles por el método detallado anteriormente. La concentración mínima de partículas metálicas a la que se forman las redes depende de una serie de parámetros todos controlados fácilmente por la persona experta. Aunque la densidad de partículas metálicas es un factor pronunciado, otros parámetros contribuyentes son el tipo de emulsión bicontinua, incluidos su fase orgánica y el surfactante, y sus cantidades relativas. Se proporcionan ejemplos en los ejemplos adjuntos. Se considera en el ámbito de la persona experta proporcionar una densidad de partículas metálicas suficiente para permitir la
20 formación de redes, el uso de emulsiones bicontinuas ventajosamente no pone ninguna restricción a este proceso.

[0034] Sin embargo, para llegar a las redes de nanotubos, se prefiere someter las partículas metálicas en una microemulsión bicontinua al proceso de CVD a una concentración metálica activa de al menos 15 mM, más preferiblemente al menos 20 mM, particularmente al menos 25 mM, especialmente 30 mM. Se obtienen redes excelentes a concentraciones superiores a 40 mM. Estas son las concentraciones del catalizador relativas a la cantidad de la fase acuosa en la microemulsión bicontinua. A altas densidades de partículas de catalizador, se obtienen redes de nanotubos de carbono donde los nanotubos de carbono están químicamente enlazados (figura 3). Estas cantidades relativas están preferiblemente basadas en la suma de partículas metálicas contribuyentes. En este aspecto, los nanotubos de carbono así formados se distinguen del estado de la técnica.

30 [0035] Esto se refleja también en las propiedades de las redes de nanotubos de carbono, que no corresponden al comportamiento hallado para las redes sin carbono. Las nanoestructuras de carbono del estado de la técnica, que no están químicamente conectadas, muestran un comportamiento completamente diferente. Según una forma de realización, estas redes se pueden caracterizar por espectroscopia Raman, que muestra dos señales parcialmente superpuestas (pero aún distinguibles) en la región de longitud de onda de 1000-2000 cm^{-1} y una tercera señal ancha en la región de longitud de onda de 1800-3500 cm^{-1} ; una señal se identifica típicamente porque tiene una proporción de señal a ruido de al menos 5, más preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 20. La señal ancha se puede caracterizar porque tiene un ancho de señal en la semialtura de al menos 100 cm^{-1} , preferiblemente 100-800 cm^{-1} , más preferiblemente 100-400 cm^{-1} . En una forma de realización, el ancho de la señal en la semialtura es al menos 300 cm^{-1} , preferiblemente hasta 1000 cm^{-1} . Un ejemplo de la distinción entre los CNT y las redes de CNT se muestra en la figura 10.

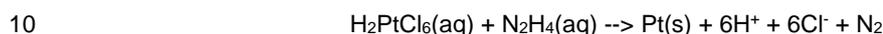
40 [0036] Adicionalmente o alternativamente, según formas de realización de la invención, las redes de nanotubos de carbono o las redes de CNT se pueden distinguir de los CNT no organizados y no químicamente enlazados entre sí por una (segunda) transición a una temperatura superior a 160 °C, preferiblemente superior a 175 °C. La presencia de ese segundo estado de transición es indicativa de la red antes que de los tubos individuales. Un ejemplo se muestra en la figura 9c.

45 [0037] La invención se refiere también a una composición compuesta que comprende redes de nanotubos de carbono según la invención, que comprende además un polímero, por ejemplo, para añadir fuerza mecánica a dicho compuesto a base de polímero. Este puede así añadirse en cualquier cantidad, por ejemplo, 0,1-10 % en peso, más preferiblemente 0,5-8 % en peso, aún más preferiblemente al menos un 1 % en peso, en base al peso total de polímero en el compuesto.

50 [0038] Se describe también una microemulsión bicontinua que contiene nanopartículas metálicas con un tamaño medio de partícula entre 1 y 100 nm, donde las desviaciones en el tamaño de partícula del tamaño medio de partícula son inferiores a un 10%, preferiblemente inferiores a un 5 %. La concentración de partículas metálicas es preferiblemente la descrita anteriormente, que hace a la microemulsión adecuada para proporcionar redes de nanotubos cristalinos. Se describe también el uso de estas microemulsiones bicontinuas en la fabricación de
55 nanotubos de carbono y las redes de los mismos, como se ha explicado anteriormente en detalle aquí.

EJEMPLOSEjemplo 1. Síntesis de nanotubos de carbono sobre nanopartículas de platino por CVDEjemplo la. Síntesis de nanocatalizadores de platino

5 [0039] Se prepararon dos microemulsiones después de añadir una mezcla de un surfactante de fluorocarbono [perfluoro(4-metil-3,6-dioxaoctano)sulfonato] y n-hexanol a una solución acuosa. La primera microemulsión contenía el precursor de platino ácido hexacloroplatínico. Se añadió a la segunda microemulsión el agente reductor hidrazina. La cantidad de agente reductor se estableció a diez veces la concentración del complejo de platino para obtener la reducción completa al mezclar. La síntesis de nanopartículas se efectuó mezclando cantidades iguales de las dos microemulsiones:



15 [0040] Las nanopartículas de platino se caracterizaron usando la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la dispersión dinámica de la luz (DLS). La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó usando un microscopio electrónico Philip CM30T con un filamento de hexaboruro de lantano (LaB6) operado a 300 kV como fuente de electrones. Se montaron las muestras sobre una microrrejilla Quantifoil® de polímero de carbono soportado sobre una rejilla de cobre por goteo de la suspensión de la muestra sobre la rejilla. Las partículas mostraron un tamaño medio de partícula de aproximadamente 5 nm, como se muestra en las figuras 1b y 2. Las variaciones en tamaño se analizaron y estaban dentro del 10 % del tamaño medio.

Ejemplo comparativo 1a.1. Microemulsión de fase L2

20 [0041] La figura la muestra un ejemplo de una microemulsión de fase L2. La figura está copiada de D.-H. Chen, J.-J. Yeh y T.-C. Huang, J. Coll. Int. Sci., 215, (1999), 159-166. Está como modelo para la microemulsión aplicada en WO 81/02688. Las nanopartículas de la figura la que se generaron en microemulsiones de tipo gotita tenían aproximadamente 9 nm de tamaño y estaban bastante bien separadas entre sí.

25 [0042] Claramente, la microemulsión bicontinua mostrada en la figura 1b tiene una densidad más alta de nanopartículas de tamaño y forma uniformes que la microemulsión de fase L2 de la figura 1a. En la microemulsión bicontinua, las nanopartículas parecen estar agrupadas en grupos, que están conectados por canales que contienen nanopartículas, posiblemente el resultado del motivo de la estructura bicontinua, que no es visible debido a que no tiene contraste con el fondo. Se cree que la alta densidad de nanopartículas de catalizador resulta, en el proceso de CVD, en un alto grado de ramificación de las redes de nanotubos de carbono, con lo que se forma una estructura de red unida químicamente.

Ejemplo 1b. Síntesis de nanotubos de carbono

30 [0043] La microemulsión que contiene 10 mM de precipitado de Pt se vertió en una rejilla de cobre, que se colocó en el fondo de un reactor. Después de aumentar la temperatura a 973K (10 K/min) bajo un flujo de nitrógeno a 100 ml/min, se introdujo gas etileno (C₂H₄) a 10 ml/min en el reactor. La mezcla gaseosa pasó a través del reactor sobre las nanopartículas durante 30 minutos a una temperatura constante de 973K. Una vez finalizado el paso de intervalo programado, el flujo de gas de síntesis se detuvo y el reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente bajo un flujo de nitrógeno a 100 ml/min.

[0044] Los nanotubos de carbono así obtenidos se caracterizaron usando la microscopía electrónica (figuras 3-8), la espectroscopia de rayos X por dispersión de energía, la espectroscopia dieléctrica (figura 9a), la espectroscopia mecánica (figura 9b), la espectroscopia Raman (figura 10) y la absorción de nitrógeno (figura 11).

40 [0045] Los tubos pudieron ajustarse para tener un diámetro de 5 a 50 nm y longitudes de 100 nm a 3 micras. Cada experimento resultó en nanotubos con la longitud y el diámetro uniformes como se observa con la microscopía electrónica (figura 3). Las variaciones fueron un 18 % en diámetro y un 7 % en longitud.

Ejemplo 2. Red de nanotubos de carbono

[0046] El ejemplo 1 se repitió, con la diferencia de que se usó una alta concentración de catalizador de 100 mM. Las redes de nanotubos resultantes se caracterizaron por las mismas técnicas mencionadas en el ejemplo 1. Las redes tenían dimensiones de 50 μm a 1 mm (figura 6).

Ejemplo 3. Espectroscopia de absorción

5 [0047] Se realizó una espectroscopia Raman en la red de nanotubos según la invención usando un microscopio de adquisición de imágenes Raman Renishaw, sistema 2000, con un láser de Ar (514 nm) de 20 mW. El microscopio Raman se calibró usando una lámina de silicio. Los resultados se compararon con los obtenidos a partir de un gráfico para nanotubos de carbono que se obtuvo de: F. Inoue, A. R. Ando y P. Corio, J. Raman Spectrosc., 42, (2011), 1379-1383.

10 [0048] El espectro de absorción Raman de los nanotubos de carbono de pared múltiple y las redes de nanotubos de carbono se muestra en la figura 10. El I_D/I_G para los nanotubos de carbono es 0,92, que es mayor que el de las redes de nanotubos, debido esto probablemente a más defectos durante la producción de los nanotubos. La banda 2D es más amplia para las redes de nanotubos, lo que implica capas o paredes múltiples.

Ejemplo 4. Sorción de nitrógeno

15 [0049] Se usó un instrumento Quantachrome Autosorb-1c para los experimentos de adsorción de nitrógeno realizados sobre la red de nanotubos según la invención. Todas las muestras se desgasificaron a 350 °C durante 17 horas en vacío. Los resultados se compararon con los obtenidos a partir de un gráfico para nanotubos de carbono obtenidos de: M. Chen, H.-W. Yu, J.-H. Chen y H.-S. Koo, Diamond & Related Materials, 16, (2007), 1110-1115.

20 [0050] El área superficial específica obtenida por sorción de nitrógeno en nanotubos de carbono de pared múltiple y redes de nanotubos de carbono, como se muestra en la figura 11, demuestra que las redes de nanotubos son más activas. Los tamaños medios de poro de los nanotubos y las redes de nanotubos son comparables, sin embargo, las redes tienen una amplia distribución debido a los huecos entre partículas.

Ejemplo 5. Fuerza mecánica

25 [0051] Se observa una diferencia clara entre los nanotubos de carbono y las redes de nanotubos de carbono cuando se añaden a otros materiales. En compuestos con poliimididas (PI), las redes de nanotubos imparten por término medio más rigidez mecánica que los nanotubos de carbono, como se muestra en la figura 9b. El gráfico para nanotubos de carbono se obtuvo de: X. Jiang, Y. Bin y M. Matsuo, Polymer, 46, (2005), 7418-7424.

30 [0052] En el caso del polietileno de peso molecular ultra alto, las redes de nanotubos de carbono impartieron una fuerza que no solo resultó en una meseta más larga en el módulo de elasticidad después de la primera transición a 150 °C, sino que dio también una transición nueva a 190 °C, lo que además produjo una meseta más larga después. Todo se representa en la figura 9c.

[0053] La adición de un 2 % en peso de redes de nanotubos de carbono a un polímero epoxídico causó la fuerza para volverse casi tres veces mejor, lo que se mantuvo sobre un amplio intervalo térmico de entre 50 y 200 °C: figura 9d.

35 [0054] Se usó un Pyris Diamond DMTA de Perkin Elmer Incorporated para el análisis mecánico dinámico. Se evaluaron tres frecuencias diferentes de 0,1, 1 y 10 Hz para cada muestra en el modo de flexión.

Ejemplo 6. Propiedades eléctricas

40 [0055] La conductividad eléctrica de los compuestos de polimetilmetacrilato (PMMA) con redes de nanotubos de carbono, como se muestra en la figura 9a, muestra que es independiente de la frecuencia independientemente de la concentración, lo que es una indicación de percolación. Este comportamiento no se ve en el PMMA puro o sin mezclar. En la bibliografía: D. O. Kim et al, Organic Electronics, 9, (2008), 1-13, se ha hallado que el PMMA compuesto con nanotubos de carbono al 3 % en peso tiene una conductividad de 0,01 Scm^{-1} , que es dos órdenes de magnitud inferior a la del PMMA compuesto con redes de nanotubos.

45 [0056] Un espectrómetro dieléctrico de banda ancha de Novocontrol GmbH equipado con un HP 4284A Precision LCR Meter se usó para realizar el análisis dieléctrico. El voltaje aplicado máximo fue de 0,9 V.

Ejemplo 7. Propiedades térmicas

[0057] Cuando se mezclan con polímero de silicona al 2 % en peso de redes de CNT se mejoró la conductividad térmica de 0,64 a 0,7 Wm⁻¹K⁻¹ a 298 K.

- 5 [0058] Se usó el Isomet modelo 104 de Isomet Corporation para determinar la conductividad térmica. Todas las muestras se colocaron en una alfombrilla aislante térmica durante la medición. Las conductividades proporcionadas son un valor medio de la superficie superior e inferior de las muestras.

Ejemplo 8. Propiedades catalíticas

- 10 [0059] Los electrodos a base de redes de nanotubos de carbono dieron una emisión de potencia máxima de 10 mWcm⁻² usando hidrógeno y oxígeno como combustible y oxidante, respectivamente. Se muestra una curva de potencia en la figura 12.

[0060] Se usó un área del electrodo de 7 cm². Las proporciones de presión de H₂:O₂ fueron de 1,5:1, y los caudales de ambos gases fueron de 50 ml/min. Se usó una membrana Nafion® 117 como electrolito.

Ejemplo 9. Otros metales

- 15 [0061] Diferentes tipos de surfactante, aceite y precursor metálico, que se combinarán para crear una microemulsión bicontinua, conducirán a diferentes valores de la concentración mínima de partículas de catalizador requerida para formar redes de nanotubos de carbono.

[0062] En la tabla a continuación se enumera una lista de varias microemulsiones bicontinuas que incorporan varias concentraciones de partículas metálicas; en todos y cada uno de los casos se obtuvo una red de nanoestructuras de carbono.

Catalizador	Surfactante	Aceite	Temperatura de reacción	Soporte del catalizador
Pt (20 mM)	AOT	n-heptano	973 K	Titanio
Pt (750 mM)	AOT	n-dodecano	973 K	Diamante
Pt (50 mM)	Fluorosurfactante	Hexanol	973 K	Acero inoxidable
Pt (50 mM)	Fluorosurfactante	Hexanol	873 K	Molibdeno
Au (20 mM)	AOT	n-heptano	973 K	Titanio
Au (40 mM)	Fluorosurfactante	Hexanol	973 K	Molibdeno
Ag (50 mM)	AOT	n-heptano	923 K	Acero inoxidable
Cu (25 mM)	AOT	n-heptano	973 K	Titanio
Cu (50 mM)	Fluorosurfactante	Hexanol	873 K	Acero inoxidable
Fe (100 mM)	AOT	n-heptano	973 K	Cerámica
Co (50 mM)	AOT	n-heptano	973 K	Cuarzo
Pt (10 mM) + Ni (10 mM)	AOT	n-heptano	973 K	Cerámica

- 20 [0063] Las concentraciones de catalizador presentadas son relativas a la cantidad de la fase acuosa en la microemulsión.

- 25 [0064] Usando el método según la invención, se obtuvieron redes de nanotubos de carbono independientemente del material catalítico en la microemulsión bicontinua. Sin embargo, el tipo de material catalítico puede tener un efecto en la morfología de las redes de nanotubos de carbono. Por ejemplo, las nanopartículas de catalizador de hierro producen redes de nanotubos más agrupadas cuyas ramificaciones son ondulantes, como se observa en la figura 8a, mientras que las nanopartículas de catalizador de plata producen ramificaciones más lineales y más gruesas (figura 8b).

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar nanotubos de carbono cristalinos y/o una red de nanotubos de carbono cristalinos, que comprende
 - (i) proporcionar una microemulsión bicontinua que contiene nanopartículas metálicas con un tamaño medio de partícula entre 1 y 100 nm, y donde las desviaciones del tamaño de partícula del tamaño medio de partícula son inferiores a un 10 %;
 - (ii) poner dicha microemulsión bicontinua en contacto con un sustrato; y
 - (iii) someter dichas nanopartículas metálicas y una fuente de carbono gaseosa a una deposición química en fase de vapor, formando así nanotubos de carbono y/o una red de nanotubos de carbono.
- 5
- 10 2. Método según la reivindicación 1, donde la microemulsión bicontinua contiene al menos 15 mM de nanopartículas metálicas calculada con respecto a la fase acuosa.
3. Red de nanotubos de carbono cristalinos que están químicamente interconectados a través de uniones que incluyen uniones Y y H, obtenible dicha red por el método según la reivindicación 1 o 2.
- 15 4. Red según la reivindicación 3, donde las nanopartículas metálicas con un tamaño medio entre 1 y 100 nm se introducen en dicha red.
5. Composición compuesta que comprende redes de nanotubos de carbono según la reivindicación 3 o 4, que comprende además un polímero.
6. Composición compuesta según la reivindicación 5, donde dicha red se añade en cantidades de 0,1-10 % en peso, en base al peso total de polímero en la composición compuesta.

Fig 1a

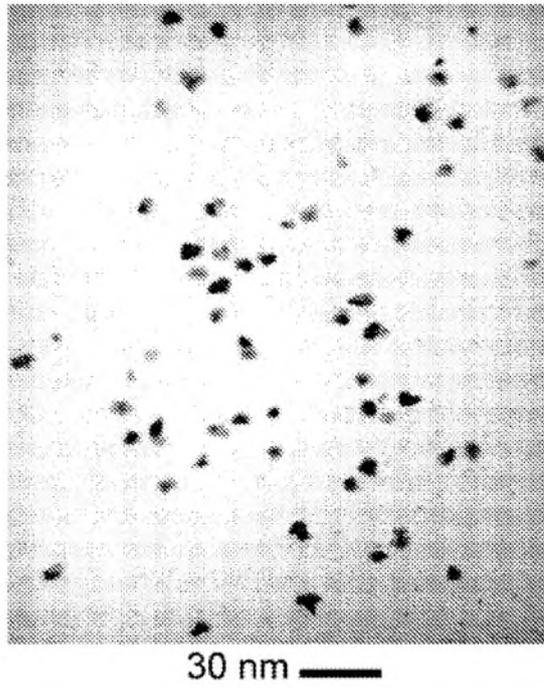


Fig 1b

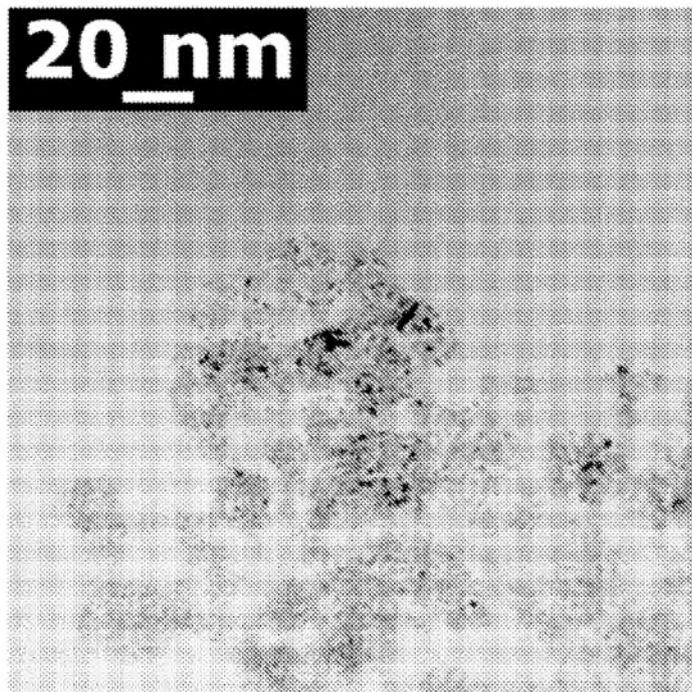


Fig 2

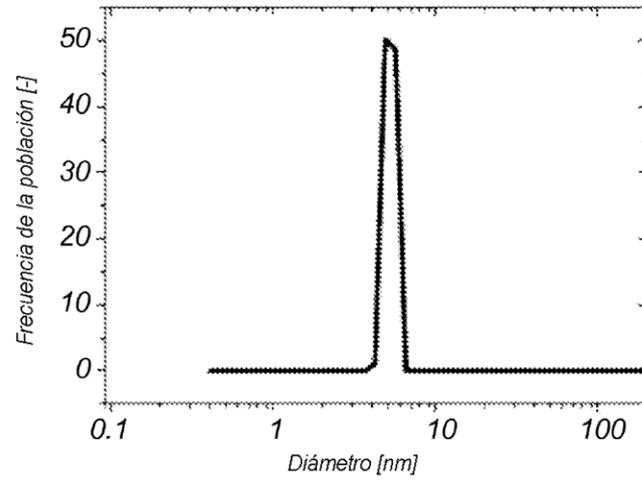


Fig 3a

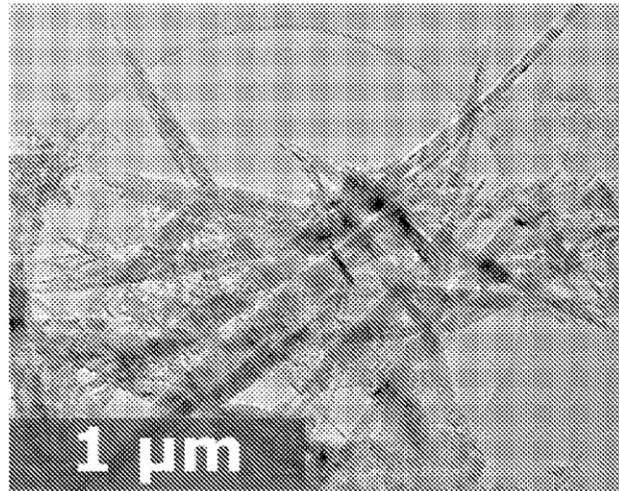


Fig 3b

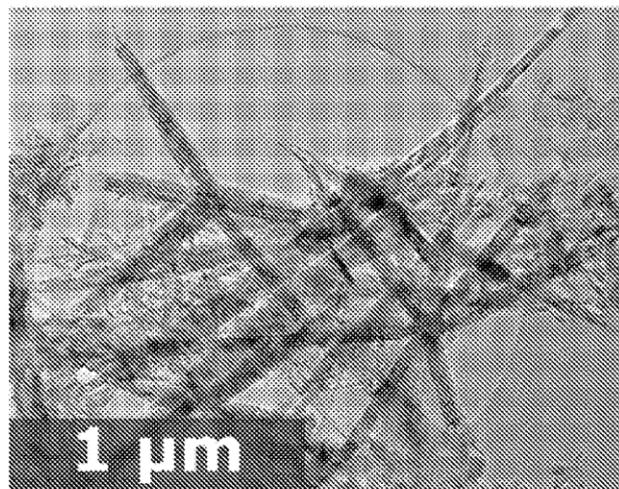


Fig 4

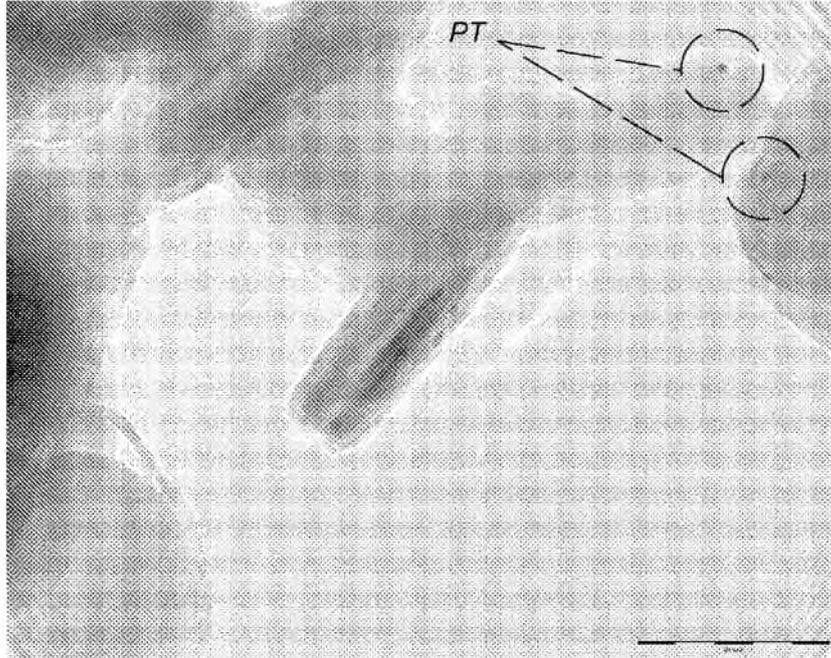


Fig 5

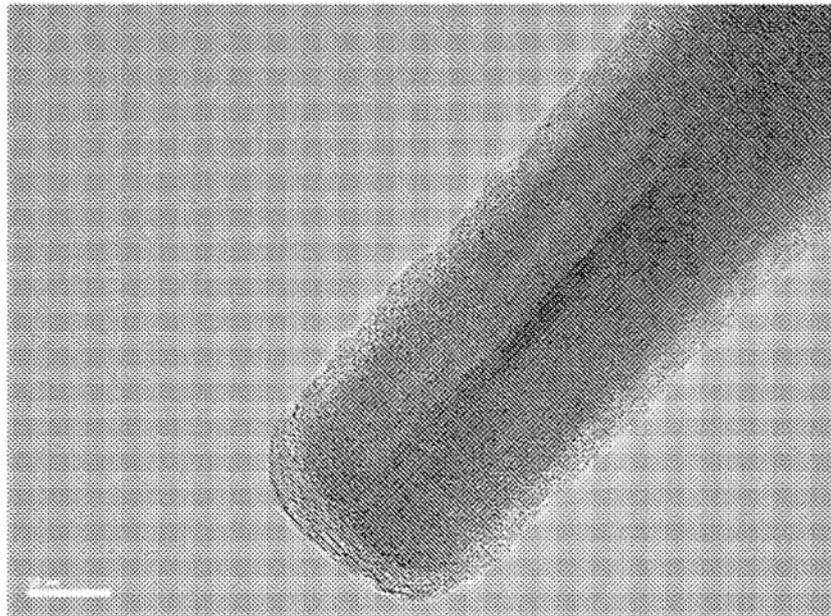


Fig 6a

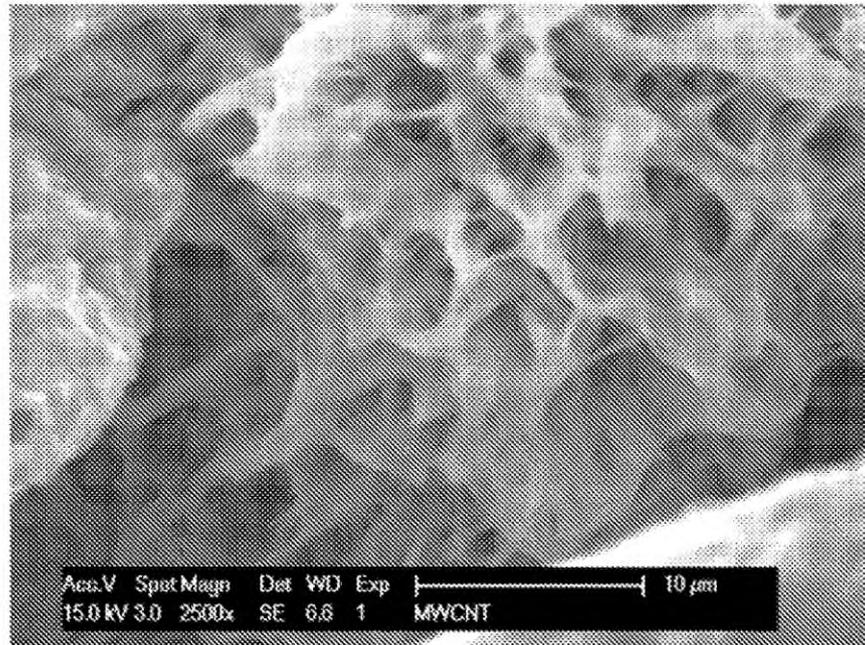
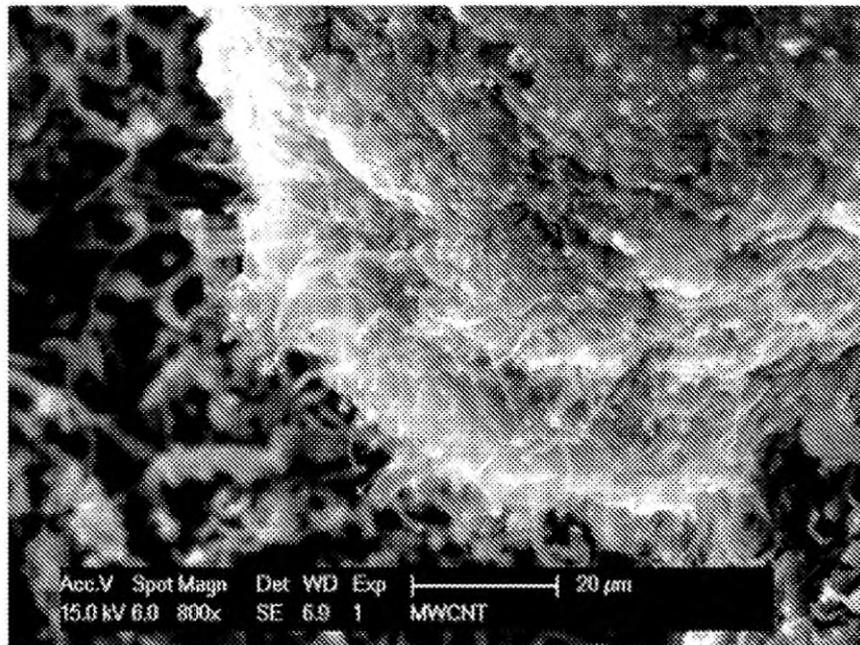


Fig 6b



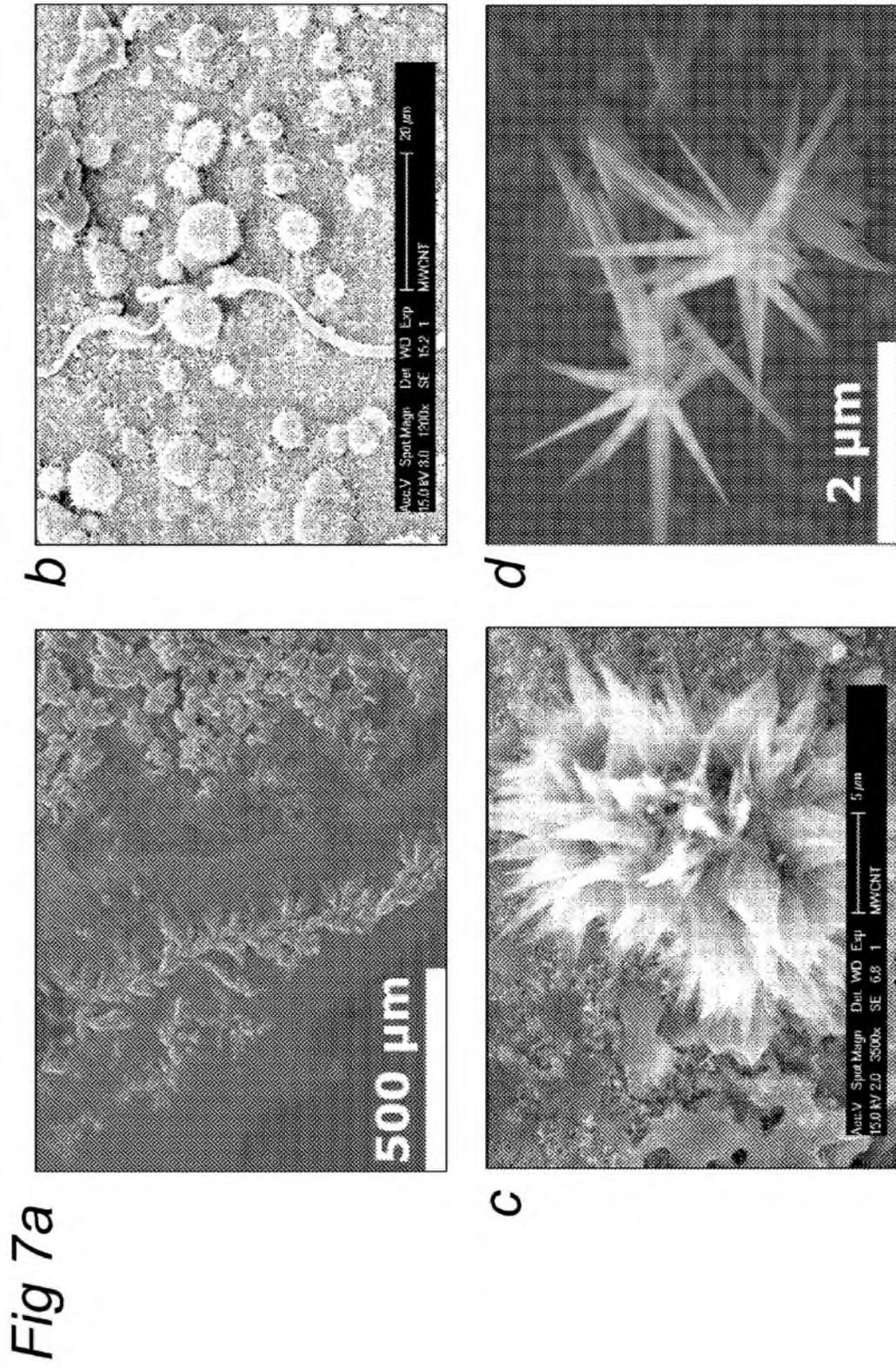


Fig 8a

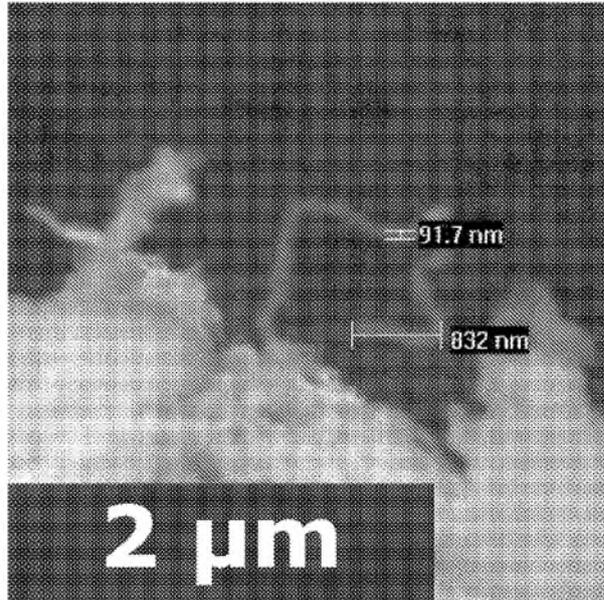


Fig 8b

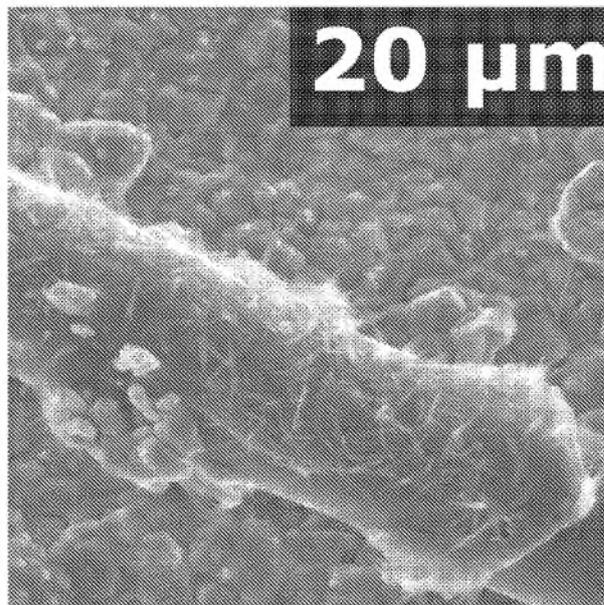


Fig 9a

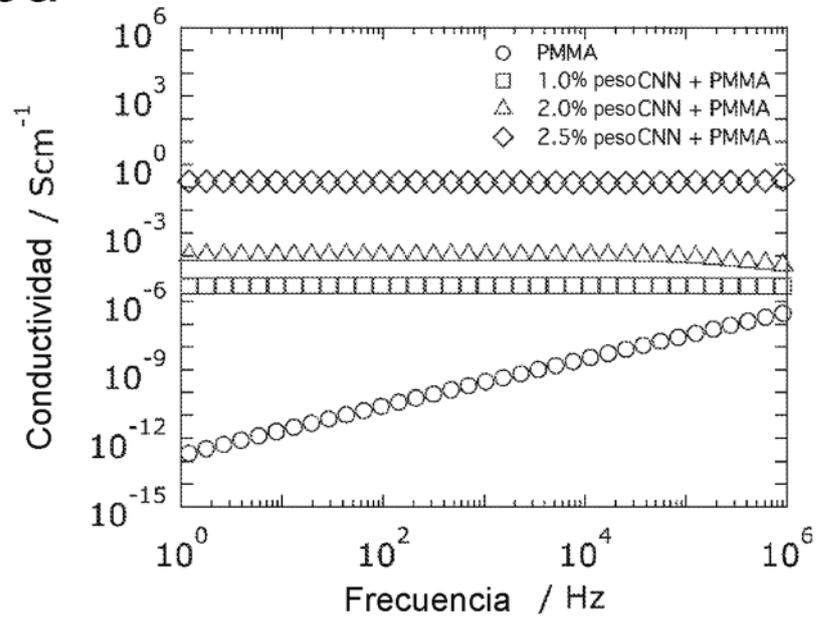


Fig 9b

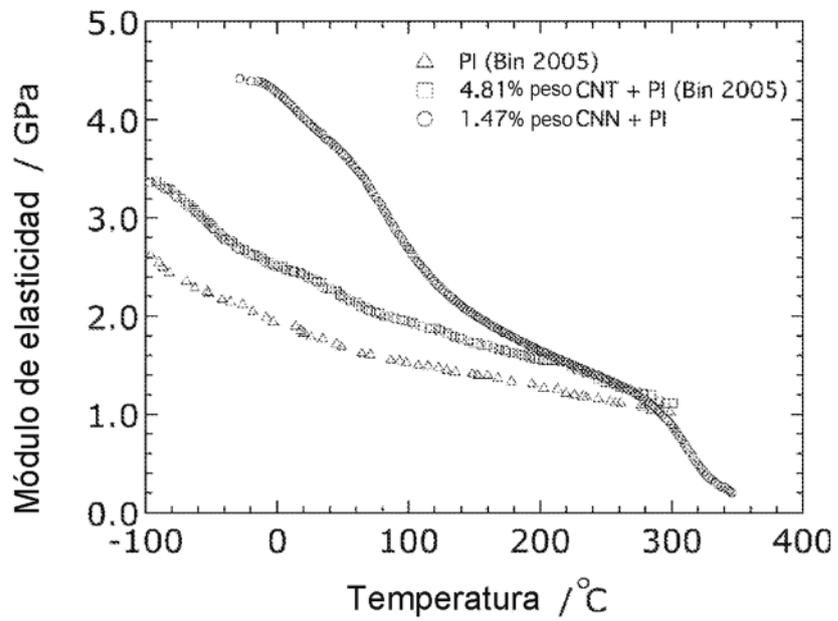


Fig 9c

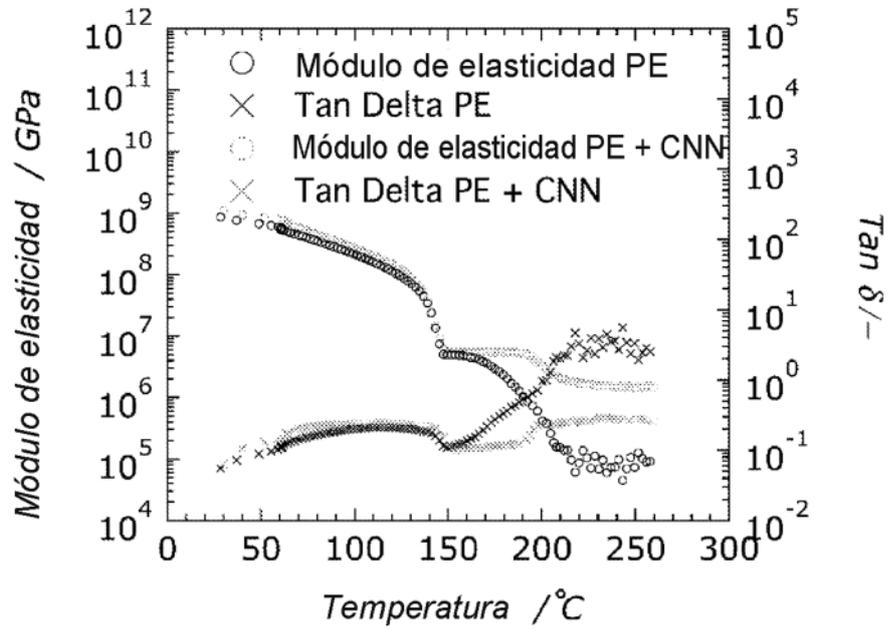


Fig 9d

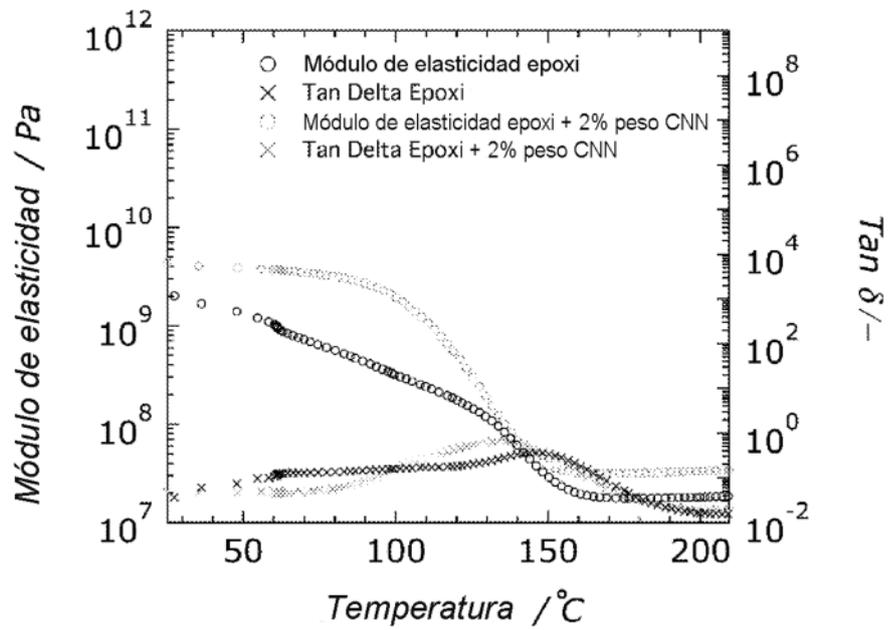


Fig 10a

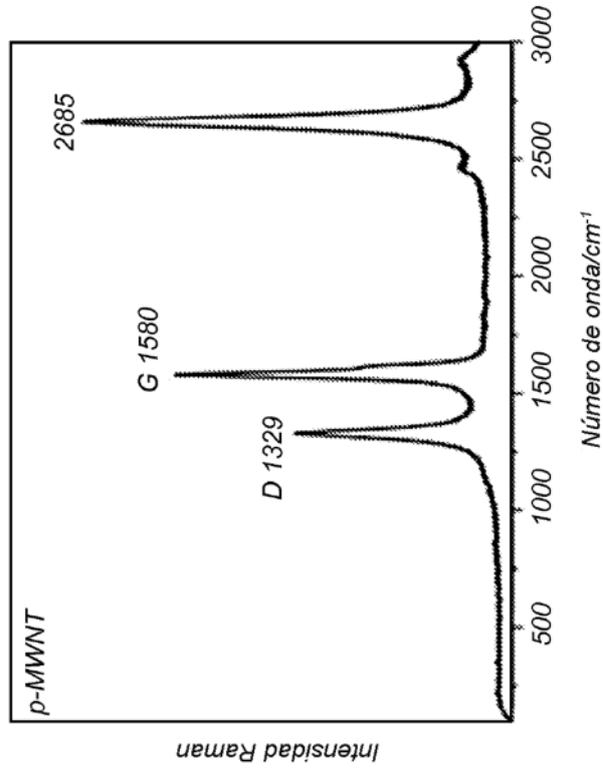


Fig 10b

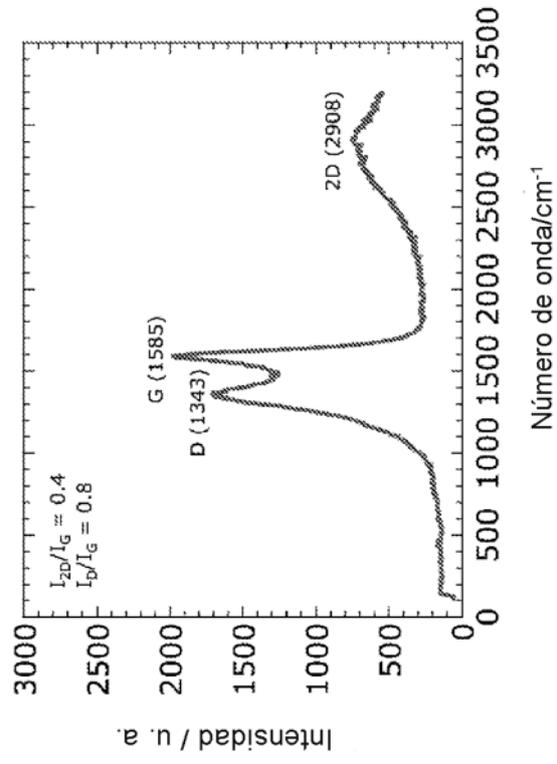


Fig 11a

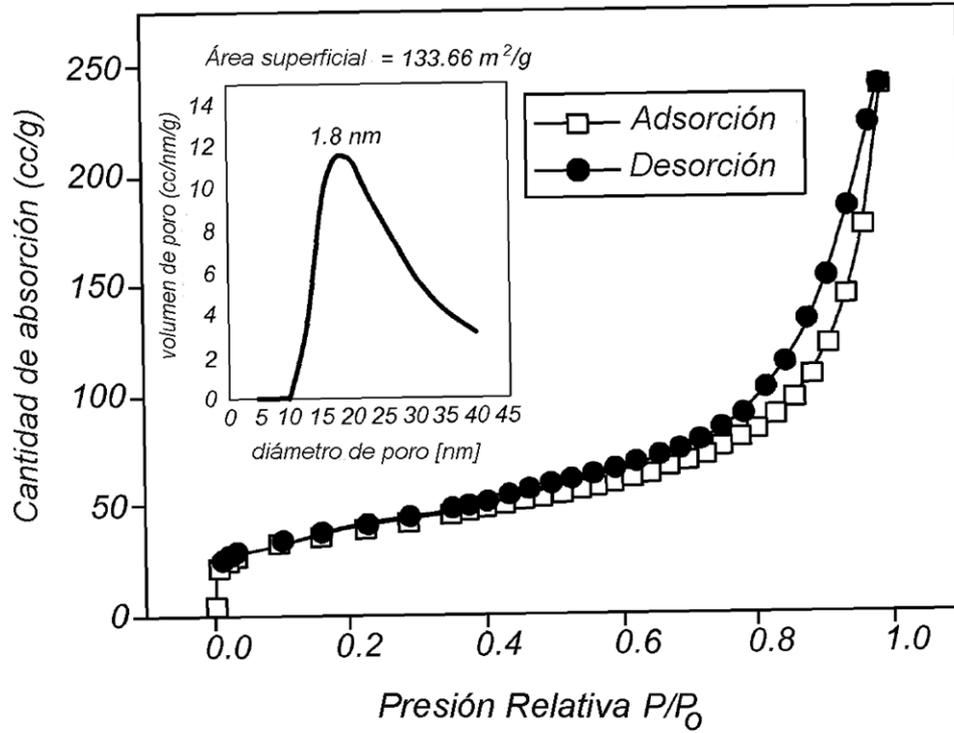


Fig 11b

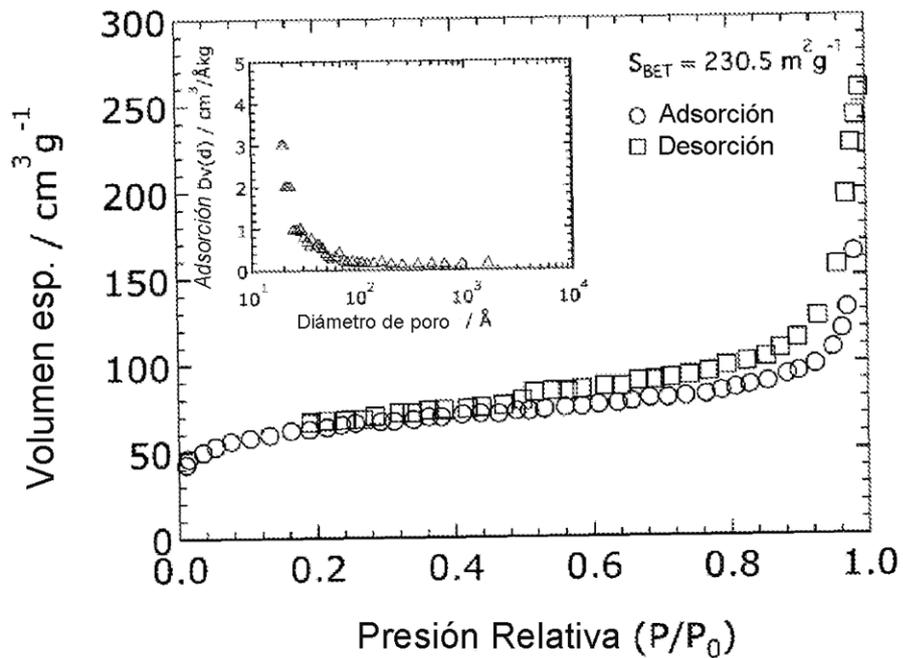


Fig 12

