

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
25 de Enero de 2007 (25.01.2007)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2007/010057 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
D01F 9/133 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2005/070103

(22) Fecha de presentación internacional:
15 de Julio de 2005 (15.07.2005)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo
US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ SERRANO, 117, E-28006
MADRID (ES). **UNIVERSIDAD NACIONAL DE
EDUCACION DISTANCIA (U.N.E.D.)** [ES/ES]; C/
BRAVO MURILLO, 38-4ª, E-28015 MADRID (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **GUER-
RERO RUIZ, Antonio** [ES/ES]; UNIVERSIDAD
NACIONAL DE EDUCACION DISTANCIA (U.N.E.D.),

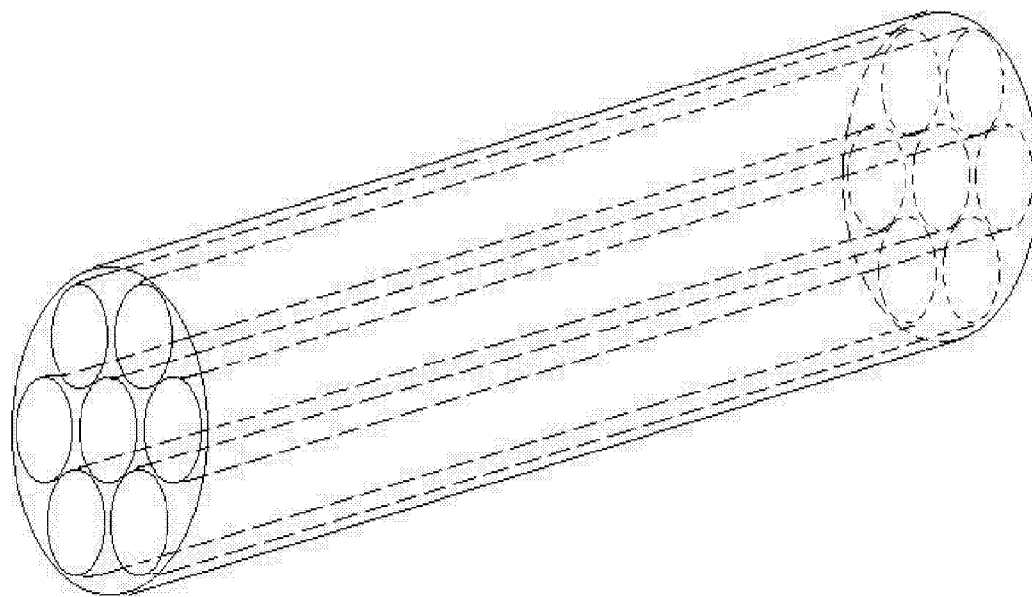
C/ BRAVO MURILLO, 38-4ª, E-28015 MADRID (ES).
MUÑOZ ANDRES, Vicenta [ES/ES]; UNIVERSIDAD
NACIONAL DE EDUCACION DISTANCIA (U.N.E.D.),
C/ BRAVO MURILLO, 38-4ª, E-28015 MADRID (ES).
MARTIN NEVSKAIA, Daniela [ES/ES]; UNIVER-
SIDAD NACIONAL DE EDUCACION DISTANCIA
(U.N.E.D.), C/ BRAVO MURILLO, 38-4ª, E-28015
MADRID (ES). **SAMPEDRO TEJEDOR, Patricia**
[ES/ES]; UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCA-
CION DISTANCIA (U.N.E.D.), C/ BRAVO MURILLO,
38-4ª, E-28015 MADRID (ES). **RODRIGUEZ RAMOS,
Inmaculada** [ES/ES]; Instituto de catálisis y Petroleo-
química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
Campus de Cantoblanco, E-28049 MADRID (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: NOVEL MULTITUBE SYSTEM FOR THE GAS-PHASE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES

(54) Título: NUEVO SISTEMA MULTITUBULAR PARA LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO EN FASE DE GAS



(57) Abstract: The invention relates to a novel multi-tube system for the gas-phase synthesis of carbon nanotubes. The purpose of the invention is to design a production-maximising system for the production of high-purity nanotubes, involving one-step gas-phase synthesis. The invention comprises a reaction system which is introduced into a horizontal oven which is supplied with the mixture of reactives and inerts and which is equipped with an outlet for vaporised gases. The reaction system is equipped internally with the multitube reactor comprising a tube which has a smaller diameter than that of the reactor and which, in turn, contains a variable number of hollow tubes. The length of the multitube reactor is selected such that it is within the stable operating temperature area of the oven.

[Continúa en la página siguiente]

WO 2007/010057 A1



IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Estados designados** (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(57) **Resumen:** El objetivo de la presente invención es diseñar un sistema, maximizando la producción, para la fabricación de nanotubos de alta pureza mediante la síntesis en fase gas en un solo paso. Consiste en un sistema de reacción, introducido en un horno horizontal, que se alimenta con la mezcla de reactivos e inertes y, el cual tiene una salida de los gases vaporizados. Dentro del sistema de reacción se halla el reactor multitubular compuesto por un tubo de diámetro inferior al del reactor, el cual a su vez contiene un número variable de tubos huecos. La longitud del reactor multitubular se escoge de tal forma que esté dentro de la zona estable de temperatura de trabajo del horno.

TÍTULO**NUEVO SISTEMA MULTITUBULAR PARA LA SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO EN FASE GAS****5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se refiere al método de síntesis de nanotubos de carbono y, más concretamente a la síntesis de nanotubos de alta pureza usando el método térmico de deposición química en fase vapor (CVD).

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

Los nanotubos de carbón son estructuras cilíndricas que están formadas por hexágonos de átomos de carbono, los cuales se repiten dando lugar a una estructura de panal de abeja. El diámetro de estos nanotubos puede variar entre varios angstroms a varios nanómetros. Debido a que tienen unas propiedades muy especiales, como: una baja densidad, una alta flexibilidad, alta área superficial, alta conductividad térmica, alta conductividad eléctrica, alta resistencia; este tipo de materiales resulta muy atractivo para aplicaciones como: materiales compuestos, componentes microelectrónicos, pilas de combustible, comunicaciones de radio, dispositivos planos, células de litio, etc.

Las técnicas de síntesis de nanotubos existentes incluyen el método del arco eléctrico (D. S. Bethune y col., Nature, 363, 605, 1993; U. S. Pat. N° 5,424,054), la vaporización con laser (R. E. Smally y col., Science, 273, 483, 1996), la síntesis en fase gas (R. Andrews y col., Chem. Phys. Lett., 303, 468, 1999), el método térmico de deposición química en fase vapor (CVD) (W. Z. Li y col., Science, 274, 1701, 1995; C. E. Zinder y col., W. O. Pat. N° 089/07163), el método de CVD de plasma (Z. F. Ren y col., Science, 282, 1105, 1998; O. Smiljanic y col., WO Pat N° 03095362, 2003).

Los nanotubos obtenidos por el método del arco eléctrico y mediante vaporización con láser no son capaces de controlar el diámetro o la longitud de los nanotubos de carbón. Además dan lugar a bajos rendimientos y generan una gran cantidad de carbón amorfo. Por tanto, es necesario recurrir a la utilización de complicados procedimientos de purificación. Otro inconveniente de este tipo de procesos es que requieren una temperatura de fabricación que excede los 1000°C. Por otra parte, está ampliamente reconocido que los métodos de deposición en fase gas posibilitan la producción de nanotubos a temperaturas más reducidas y con un alto rendimiento.

- El método térmico de deposición química en fase vapor usa un catalizador metálico soportado sobre un material poroso, inerte a las temperaturas utilizadas, como: sílice, óxido de magnesio, alúmina o zeolita. Los metales utilizados con mayor frecuencia son: Fe, Co ó Ni; aunque también se han sintetizado nanotubos con Cu, Mo, Mn, Zn ó Pt. Sin embargo, la utilización de catalizadores soportados presenta el inconveniente de tener que eliminar el soporte mediante procesos de purificación. Además el llenado de los poros del sustrato con el catalizador metálico es complicado y requiere tiempo. El método de CVD de plasma tiene la desventaja de que los nanotubos de carbón pueden resultar dañados como consecuencia de los impactos producidos por el plasma.
- En cambio, el método de síntesis en fase gas al igual que el método CVD, da lugar a la formación de nanotubos a temperaturas más reducidas y con un alto rendimiento, presentando además, la ventaja adicional de no requerir de procesos de purificación para eliminar el sustrato del catalizador.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

- El objetivo de la presente invención es diseñar un sistema para la fabricación de nanotubos de alta pureza mediante la síntesis en fase gas en un solo paso.
- Otro objetivo de la presente invención es la utilización de un reactor multitubular que maximice la superficie de deposición y, por tanto la producción de nanotubos de carbono.
- El sistema consta de un tubo de reacción, introducido en un horno horizontal, que se alimenta con la mezcla de reactivos e inertes y, el cual tiene una salida de los gases vaporizados (Figura 1). Dentro del tubo de reacción se halla el reactor multitubular compuesto por un tubo de diámetro inferior al del reactor, el cual a su vez contiene un número variable de tubos huecos (Figura 2). La longitud del reactor multitubular se escoge de tal forma que esté dentro de la zona estable de temperatura de trabajo del horno.
- La síntesis de nanotubos se realiza a presión atmosférica en el rango de temperaturas de 650°C a 1000°C, introduciendo una mezcla del compuesto fuente de carbono, un reactivo reductor, el catalizador y el gas de transporte dentro del reactor multitubular. El flujo del gas de transporte varía entre 350 y 2000 cm³ min⁻¹, y los del compuesto fuente de carbono y el compuesto reductor entre 5 y 50 cm³ min⁻¹.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra el esquema total del sistema utilizado para la síntesis de nanotubos. El sistema consiste de un horno (1) en el que se introduce un tubo de conducción de gases (2), el cual tiene una entrada (3) de reactivos y una salida (4) de productos. Dentro del

5 reactor se coloca el reactor multitubular (5).

La Figura 2 muestra un detalle reactor multitubular.

MODO DE REALIZACIÓN

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente ejemplo, el cual no

10 pretende ser limitativo de su alcance.

Ejemplo 1

Para realizar la síntesis de los nanotubos de carbón, se introduce en el reactor, a una temperatura que podría ser 750°C, una mezcla de alimentación que podría consistir en: 40

15 $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de acetileno (fuente de carbono), $0.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de pentacarbonilo de hierro (precursor), $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de hidrógeno (reductor) y $2000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de nitrógeno (gas portador). Los nanotubos formados (Figura 3) se recogen en el reactor multitubular. La pureza de los nanotubos obtenidos es mayor de un 90%. En estas condiciones, el rendimiento obtenido con el reactor multitubular es superior al 2% en peso de producto

20 puro, por paso de acetileno.

Ejemplo 2

Se introduce en el reactor, a una temperatura que podría ser 700°C, una mezcla de alimentación que podría consistir en: $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de acetileno (fuente de carbono), 0.05

25 g. de ferroceno (precursor), $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de hidrógeno (reductor) y $1800 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de nitrógeno (gas portador). Los nanotubos formados (Figura 4) se recogen en el reactor multitubular. La pureza de los nanotubos obtenidos es mayor de un 90%. En estas condiciones, el rendimiento obtenido con el reactor multitubular es también superior al 2% en peso de producto puro, por paso de acetileno.

REIVINDICACIONES

1. Reactor multitubular para la síntesis de nanotubos de carbón caracterizado porque está formado por un tubo de diámetro exterior ligeramente inferior al del horno que lo contiene, y de una longitud tal que se ajuste a la zona de temperatura estable de trabajo. El tubo a su vez, contiene el mayor número de tubos huecos posibles para maximizar la superficie de deposición de los nanotubos. La longitud de los tubos es igual a la del reactor.
2. Control del diámetro de los nanotubos de carbono mediante el uso de diferentes precursores catalíticos en la síntesis. En todos los casos el reactor donde quedan depositados los nanotubos de carbono es el reactor multitubular, según la reivindicación 1, con el fin de conseguir el máximo rendimiento por peso.

1/2

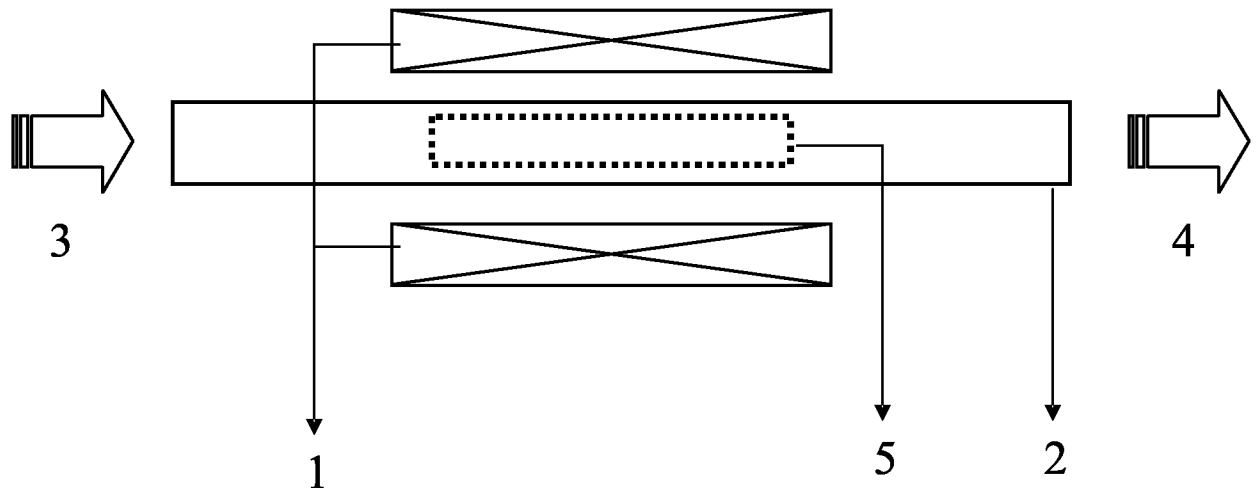


Fig.1

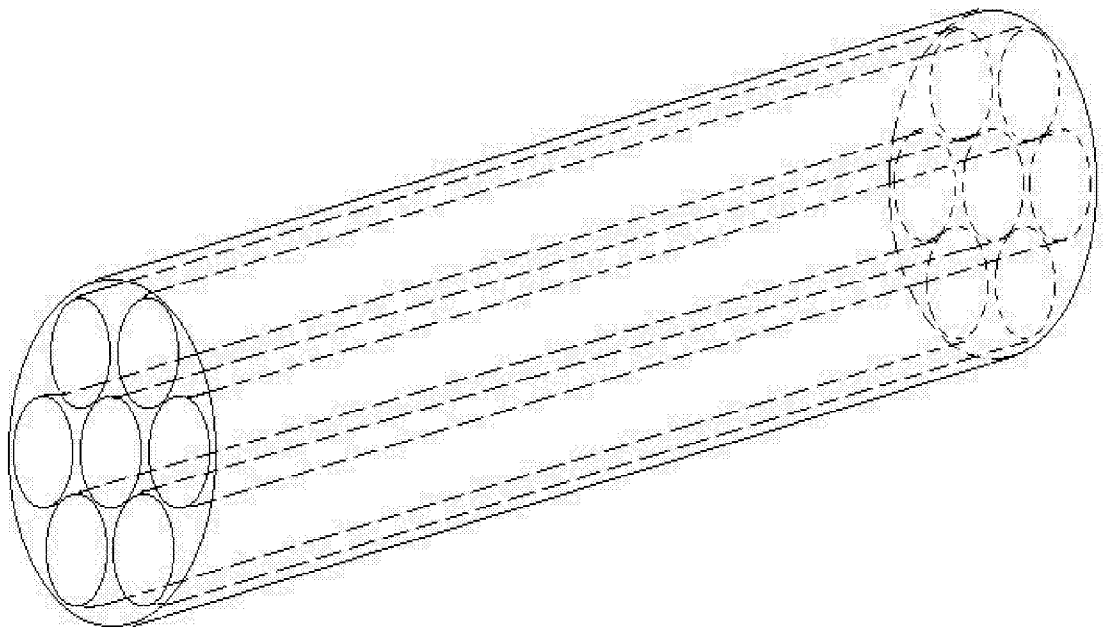


Fig.2

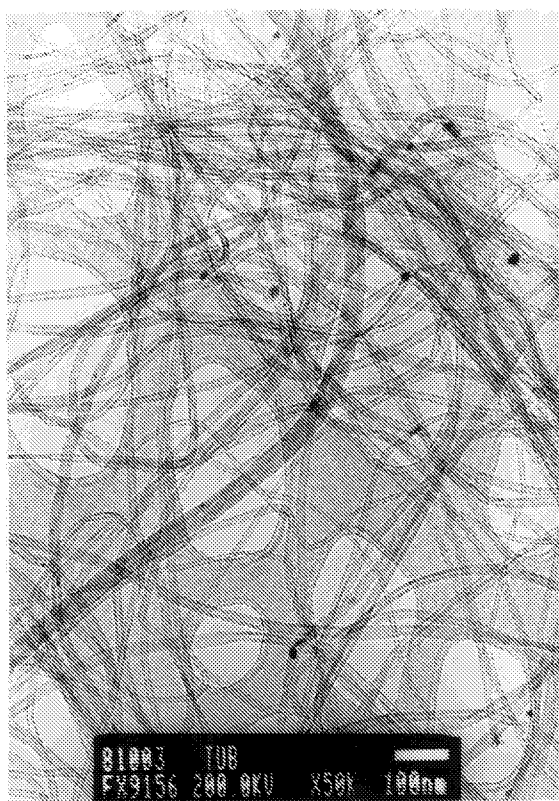


Fig. 3

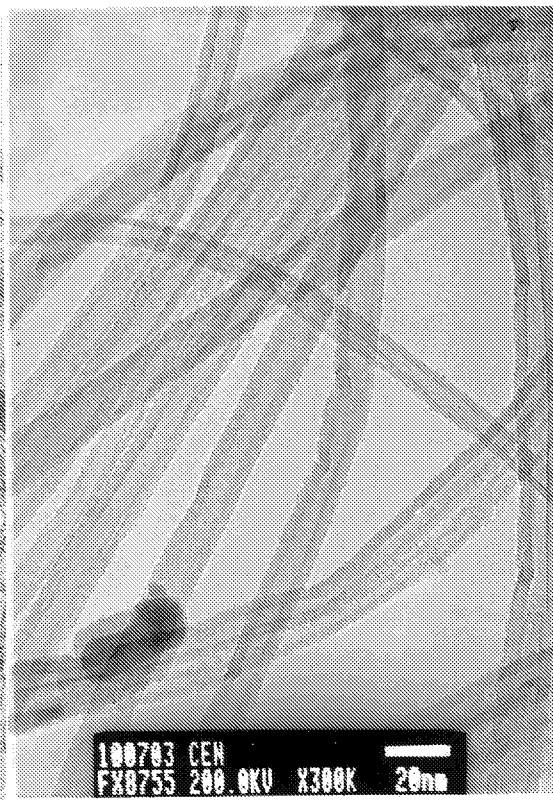


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/070103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see additional sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F 9/00, C01B 31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT,EPODOC,WPI, PAJ, NPL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/0142059 A1 (KIM et alii) 30.06.2005, the whole document	1
Y		2
Y	WO 00/26138 A1 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY) 11.05.2000, the whole document	2
X	WO 97/44278 A1 (YEDA RESEARCH AND DEVELOPEMENT CO LTD) 27.11.1997, the whole document	1
Y		2
Y	US 2004/0223901 A1 (SMALLEY et alii) 11.11.2004, paragraphs [51-52];	2
X	WO 2004/035881 A2 (HEO & LEE) 29.04.2004, figure 2B.	1
Y		2
Y	US 2002/0102203 A1 (SMALLEY et alII) 01.08.2002, paragraphs [32-37];	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 APRIL 2006 (12-04-2006)

Date of mailing of the international search report

24 APRIL 2006 (24-04-2006)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. N° de fax 34 91 3495304

Authorized officer

Manuel Fluvià Rodríguez

Telephone No.

+ 34 91 349 3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/070103

US 2005142059 A	30.06.2005	WO 2004078884 A EP 1495091 A EP 20030738717 CN 1639300 A	16.09.2004 12.01.2005 26.06.2003 13.07.2005
-----	-----	-----	-----
WO 0026138 A	11.05.2000	CA 2350099 A AU 1603300 A EP 1137593 A EP 19990958736 CN 1373736 A US 2003190277 A JP 2004517789 T US 6761870 B US 2004223901 A	11.05.2000 22.05.2000 04.10.2001 03.11.1999 09.10.2002 09.10.2003 17.06.2004 13.07.2004 11.11.2004
-----	-----	-----	-----
WO9744278A A	27.11.1997	NINGUNO	-----
-----	-----	-----	-----
US 2004223901 A	11.11.2004	WO 0026138 A CA 2350099 A AU 1603300 A EP 1137593 A EP 19990958736 CN 1373736 A US 2003190277 A JP 2004517789 T US 6761870 B	11.05.2000 11.05.2000 22.05.2000 04.10.2001 03.11.1999 09.10.2002 09.10.2003 17.06.2004 13.07.2004
-----	-----	-----	-----
WO 2004035881 A	29.04.2004	KR 2003013351 A AU 2003269531 A	14.02.2003 04.05.2004
-----	-----	-----	-----
US 2002102203 A	01.08.2002	US 2002102194 A US 2002102193 A WO 02060813 A WO 02079082 A	01.08.2002 01.08.2002 08.08.2002 10.10.2002
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/070103

D01F 9/133 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2005/070103

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
D01F 9/00, C01B 31/02

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

CIBEPAT,EPODOC,WPI, PAJ, NPL

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	US 2005/0142059 A1 (KIM et alii) 30.06.2005, todo el documento.	1
Y		2
Y	WO 00/26138 A1 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY) 11.05.2000, todo el documento.	2
X	WO 97/44278 A1 (YEDA RESEARCH AND DEVELOPEMENT CO LTD) 27.11.1997, todo el documento.	1
Y		2
Y	US 2004/0223901 A1 (SMALLEY et alii) 11.11.2004, párrafos [51-52];	2
X	WO 2004/035881 A2 (HEO & LEE) 29.04.2004, figura 2B.	1
Y		2
Y	US 2002/0102203 A1 (SMALLEY et alii) 01.08.2002, párrafos [32-37];	2

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

12 ABRIL 2006 (12-04-2006)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

24 ABRIL 2006 (24-04-2006)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

Manuel Fluvià Rodríguez

Nº de teléfono + 34 91 349 3016

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2005/070103

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 2005142059 A	30.06.2005	WO 2004078884 A EP 1495091 A EP 20030738717 CN 1639300 A	16.09.2004 12.01.2005 26.06.2003 13.07.2005
WO 0026138 A	11.05.2000	CA 2350099 A AU 1603300 A EP 1137593 A EP 19990958736 CN 1373736 A US 2003190277 A JP 2004517789 T US 6761870 B US 2004223901 A	11.05.2000 22.05.2000 04.10.2001 03.11.1999 09.10.2002 09.10.2003 17.06.2004 13.07.2004 11.11.2004
WO9744278A A	27.11.1997	NINGUNO	-----
US 2004223901 A	11.11.2004	WO 0026138 A CA 2350099 A AU 1603300 A EP 1137593 A EP 19990958736 CN 1373736 A US 2003190277 A JP 2004517789 T US 6761870 B	11.05.2000 11.05.2000 22.05.2000 04.10.2001 03.11.1999 09.10.2002 09.10.2003 17.06.2004 13.07.2004
WO 2004035881 A	29.04.2004	KR 2003013351 A AU 2003269531 A	14.02.2003 04.05.2004
US 2002102203 A	01.08.2002	US 2002102194 A US 2002102193 A WO 02060813 A WO 02079082 A	01.08.2002 01.08.2002 08.08.2002 10.10.2002

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

D01F 9/133 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)