



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 304 945**

(51) Int. Cl.:
C01B 31/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00914320 .7**

(86) Fecha de presentación : **20.03.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1165436**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2002**

(54) Título: **Método y dispositivo para la producción de fullerenos superiores y nanotubos.**

(30) Prioridad: **23.03.1999 WO PCT/IB99/00481**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

(73) Titular/es: **Rosseter Holdings Limited**
4 Nikiforou Lytra, P.O. Box 57220
3313 Limassol, CY

(72) Inventor/es: **Ryzhkov, Vladislav Andreevitch**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Método y dispositivo para la producción de fulerenos superiores y nanotubos.

Esta invención se refiere al campo de las tecnologías químicas y, en particular, al campo de la producción de fulerenos y nanotubos de carbono.

Los fulerenos y nanotubos son los materiales sumamente deseables para realizar investigaciones básicas tanto en química como en física, así como para efectuar investigación aplicada en electrónica, óptica no lineal, tecnologías químicas, medicina y otros campos.

El procedimiento para la producción de nuevas formas alotrópicas de carbono, fulerenos y nanotubos, está basado en diferentes métodos para generar un plasma frío de racimos de carbono (tal como ablación por láser de sustancias que contienen carbono, pirólisis de hidrocarburos o descarga de arco eléctrico, etc), y en la cristalización de los racimos a fulerenos y nanotubos bajo ciertas condiciones. Los fulerenos son eluidos entonces a partir del hollín mediante el uso de cualquier disolvente orgánico (benceno, tolueno, xilenos, disulfuro de carbono, etc) (R. E. Smalley "From Balls to Tubes to Ropes: New Materials from Carbon" Proc. of American Institute of Chemical Engineers. South Texas Section, January Meeting in Houston, 4 enero 1996). Por otro lado, los nanotubos se separan del hollín mediante el uso de cualquier procedimiento de oxidación (P.M. Ajayan, *et al.*, Nature 1993, V.362, p.522).

Los procedimientos para la formación de fulerenos y nanotubos son competitivos y, por tanto, es posible desplazar el equilibrio en su producción mediante el cambio de las condiciones bien del proceso de generación o bien de la cristalización. El incremento de la presión de un gas amortiguador (He o Ar) desde 50-150 Torr, que resulta óptimo para la producción de fulerenos, a 500 Torr conduce a la formación preferencial de nanotubos (T. Guo, *et al.*, Chem. Phys. Lett., 1995, V.243, p.49). Además, la adición de algunos catalizadores metálicos (Co, Ni, Pt, Fe, etc) a un grafito inicial conduce a la formación preferencial de Nano Tubos de una Sola Pared (SWNT) (Andreas Thess, *et al.*, Science, 273. 483-487 (26 julio 1996)) con un rendimiento de hasta 70% en el caso de la ablación por láser del grafito.

Se utilizan varios métodos para la producción de SWNTs (Andreas Thess, *et al.*, Science, 273. 483-487 (26 julio 1996)), cada uno de los cuales se diferencia en la generación del plasma frío de racimos de carbono. Las producciones comparativamente bajas de SWNTs conducen a precios muy elevados de los SWNTs (\$1.000-10.000 por gramo).

El procedimiento de producción de fulerenos superiores (es decir, fulerenos superiores a C70) se encuentran desarrollados en un menor grado que el procedimiento para la producción clásica de C60 y C70.

El principal problema es un rendimiento muy bajo de los fulerenos superiores que, para C74, C76, C78 y C84, es normalmente de alrededor de 1-3% y menor de 0,1% para C90, C94, C98 en comparación con 10-40% para los fulerenos clásicos (K.S. Khemani, *et al.*, J. Org. Chem., 1992, V.57, p.3254). Como resultado, la cantidad disponible de fulerenos C90 y superiores no es suficiente para poder estudiar sus propiedades generales.

De este modo, se requieren un método y dispositivo para producir fulerenos superiores y nanotubos de carbono con un resultado técnico alcanzable (cantidades más grandes de fulerenos superiores y nanotubos a un coste relativamente bajo), que se exprese como una producción preferencial de los fulerenos superiores y en una separación simple de los nanotubos de las partículas de hollín.

El método y dispositivo existentes para la producción de fulerenos (W. Kraechmer *et al.*, Nature, 1990. V.347, p.354) sugieren que deben colocarse electrodos de grafito en un volumen contenido lleno por gas He a una presión de 50-150 Torr. Bajo ciertas condiciones (corriente del arco eléctrico de hasta 200 Å y voltaje del orden de 5-20 V), los racimos de grafito evaporados pueden formar moléculas de fullereno, principalmente C60 (80-90%) y C70 (aproximadamente 10-15%), así como pequeñas cantidades de fulerenos superiores (sin exceder la suma total de 3-4%). Se requiere Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) para separar los fulerenos individuales (F. Diederich, *et al.*, Science, 1991, V.252, p.548).

La HPLC se caracteriza por una producción muy baja de fulerenos superiores y, como resultado, los precios en el mercado de los fulerenos superiores son enormes, por encima de \$1.000-10.000 por gramo (catálogo Alderich, 1999). Por tanto, este método y dispositivo carecen de utilidad a la hora de producir fulerenos superiores. La producción de C76, 78, 84 empleando dicha tecnología es de alrededor de un par de miligramos al día por procesador, siendo incluso menor para los fulerenos superiores.

Es necesario el uso de corrientes de arco relativamente bajas y de catalizadores metálicos especiales para producir nanotubos de carbono de una sola pared con determinados diámetros. La producción máxima conseguida de nanotubos es de 60% del material de grafito raspado de la superficie catódica. La producción total de nanotubos disminuye normalmente en gran medida durante la separación de los nanotubos del resto de las partículas de hollín cuando se emplea un proceso de oxidación con gases (oxígeno, dióxido de carbono). Además, el proceso de separación es bastante largo y complicado.

Por tanto, es necesario encontrar una técnica que permita la producción de fulerenos superiores y nanotubos en rendimientos más altos.

Para el fulereno C74 se ha comprobado dicha vía (D.K. Modak *et al.*, Indian J. Phys., 1993, V.A67, p.307) mediante el uso de una descarga de arco de corriente constante en un medio de benceno y/o tolueno líquido, que también disuelve los fulerenos. Las moléculas de fulereno dominantes fueron C50, mientras que la concentración de C60 y C74 fue comparable, pero 3-8 veces menor, a la de C50. Todos los fulerenos producidos se disolvieron en el medio y, después de la separación de las partículas de hollín no disueltas (por centrifugado o filtración) los fulerenos pudieron separarse mediante HPLC.

Sin embargo, por esta vía no se produjeron fulerenos superiores a C74 o SWNTs. El mayor problema en todos los métodos reside en el uso de una descarga de arco eléctrico que proporcione un espacio de separación de valor constante entre las varillas de grafito. En la observación del método de Modak (D.K. Modak *et al.*, Indian J. Phys., 1993, V.A67, p.307) surgió un problema de seguridad debido a la liberación de cantidades inmensas de gases (principalmente hidrógeno y acetileno) en el procedimiento de cracking de benceno/tolueno.

La mejor solución en relación a estos problemas consiste en utilizar un proceso auto-regulado de un arco eléctrico, que periódicamente conecta y desconecta un circuito eléctrico.

El dispositivo y método para la producción de fulerenos como se describe en la solicitud de Patente rusa presentada por el Tomsk High Voltage Institute constituye la referencia más cercana a la presente invención tanto en un punto principal como en el resultado obtenible (A.P. 11'in, Yu-A. Kracnyatov, G.A. Volostnov, V.T. Galeev, ICI C01 B31/00 titulada "The device and method for producing fulleréenes", fecha de prioridad septiembre 1997). Este documento describe una acción pulsada periódica auto-regulada de la Descarga de Arco de Corriente Eléctrica (ECAD) en medios de hidrocarburos líquidos naturales, tales como combustibles diesel, aceites, etc.

El régimen pulsado auto-regulado de la ECAD se efectúa mediante un contacto que interrumpe el circuito eléctrico. Esto se debe primeramente a la elevación de un contactor de grafito esférico mediante los productos gaseosos liberados durante la acción y, en segundo lugar, por la conmutación del circuito debido a que el contactor desciende bajo la acción de la gravedad hacia dos electrodos de grafito de polaridad opuesta constituidos como placas (véase figura 1).

La mezcla de fulerenos se produce durante la acción pulsada auto-regulada de la Descarga de Arco de Corriente Eléctrica (ECAD) en un medio líquido hidrocarbonado de múltiples componentes. El carácter pulsado de la acción (la intensidad de la corriente ECAD varía desde cero a $j_{\max}$ y luego a cero) permite conseguir la intensidad de corriente óptima (j_{opt}) mediante la selección de una intensidad de corriente máxima ($j_{\max}$) que esencialmente es mayor que el valor esperado de la intensidad óptima (j_{opt}). Es importante observar que dicha acción evita la sobre-saturación del espacio de separación del arco por productos gaseosos.

El dispositivo y método mencionados anteriormente son capaces de producir un rendimiento relativamente alto de fulerenos superiores (es decir, las cantidades de C84 y C60 pueden ser comparables).

Sin embargo, las producciones de fulerenos son bajas (alrededor de 10 mg por ciclo por procesador) debido a la rápida erosión indeseable de una superficie de los electrodos durante la acción del arco (véase figura 1). Como resultado de esta erosión, la sección transversal de la descarga de arco eléctrico aumenta con el tiempo, reduciendo la intensidad de la corriente del arco y la temperatura del plasma de racimos de carbono. Después de 5-10 minutos del procedimiento, evaluando los tamaños de los electrodos y del contactor, dicha reducción conduce a la terminación del procedimiento de formación de los fulerenos. Se requiere una intensidad de corriente mínima (alrededor de 100 A/cm²) para formar fulerenos C60/C70 y superiores en dicho procedimiento.

En conclusión, mediante este método se producen principalmente fulerenos ligeros (C28 a C50) y partículas de hollín, reduciendo ello a su vez el rendimiento en los fulerenos superiores y C60. Una prevalencia de los fulerenos ligeros en comparación con C60 y fulerenos superiores complica la detección y separación válidas de los fulerenos superiores.

La ausencia de un gas amortiguador y la presencia de oxígeno (del aire) son factores añadidos que reducen los rendimientos en fulerenos/nanotubos.

Finalmente, un factor importante en la reducción del rendimiento en fulerenos/nanotubos es la prevalencia de alcanos/alquenos y cicloalcanos (C_nH_{2n+2}/C_nH_2 y C_nH_{2n}) en el medio líquido natural (es decir, petróleo consistente en 1,5-6% de pentano, isopentanos 0,5-2%, hexano 3-9%, isohexano 1-4%, heptano 3-11%, hidroheptano 3-6%, octano 5-9%, isooctanos 5-9%, nonato 3-6%, isononanos 4-9%, ciclopentano 0,1-0,5%, metilciclopentano 2,5-5%, ciclohexano 2,5-7%, naftenos (C_7H_{14}) 10-2%, naftenos (C_8H_{16}) 7-15%, naftenos (C_9H_{18}) 5-14%, benceno 0,2-2%, tolueno 1-5%, xilenos 2-7%). Durante el cracking, los alcanos/alquenos producen el doble de hidrógeno en comparación con los hidrocarburos aromáticos (aproximadamente, C_nH_{n-x}) y se sabe que las cantidades superfluas de hidrógeno restringen la formación de fulerenos/nanotubos.

Con el fin de conseguir un resultado técnico, en otras palabras mayores cantidades de los fulerenos superiores y nanotubos de carbono a un coste relativamente bajo, es necesario aumentar el rendimiento relativo de los fulerenos superiores/nanotubos y omitir la HPLC como un método de separación de los fulerenos. De este modo, se mantiene el problema de la concepción del método y dispositivo para producir fulerenos superiores/nanotubos con un resultado técnico alcanzable, cantidades más grandes de los fulerenos superiores/nanotubos a un coste relativamente bajo.

Se consigue, mediante dos variantes, una solución de los problemas del método y dispositivo para la producción de fulerenos superiores y nanotubos.

La primera variante solo se utiliza en el caso de que sea posible constituir el líquido de hidrocarburos aromáticos que disuelven un fullereno requerido mejor que otros fulerenos incluyendo C60. Se sabe que los líquidos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, etc) disuelven fulerenos C60 y superiores de manera diferente, es decir, a temperatura ambiente (20°C) el tolueno disuelve C60 (aproximadamente 2,8 g/l) en una cantidad doble a la de C70 (aproximadamente 1,4 g/l), pero el o-xileno lo hace de manera diferente, la solubilidad de C60 es de 5,2 g/l mientras que la de C70 es de 14,3 g/l (R. S. Ruoff, *et al.*, J. Phys. Chem. 1993, V.97, p.3379; M. T. Beck, G. Mandi, Fullerene Sci. Technol. 1996, V.3, p.32; N. Sivaraman *et al.*, J. Org. Chem. 1992, V.57, p.6007; X. Zhou *et al.*, Fullerene Sci. Technol. 1997, V.51 (1), p. 285). Como norma, la solubilidad de C60 se reduce cuando se presenta un incremento de temperatura, mientras que la solubilidad de fulerenos superiores aumenta con la temperatura.

Además, la mezcla de fulerenos/nanotubos se produce en presencia de gas argón en el líquido hidrocarbonado aromático de múltiples componentes que disuelve los fulerenos superiores requeridos mejor que otros fulerenos incluyendo C60. Por otro lado, la acción se continúa hasta que el líquido disuelve los fulerenos superiores. En ese caso, el fullereno superior requerido obliga completamente a otros fulerenos (incluyendo C60) a salir de la solución (líquido) hacia una precipitación de hollín/nanotubos debido a la mejor solubilidad. En este caso, es suficiente separar el líquido tratado (que contiene fundamentalmente los fulerenos superiores) de la precipitación de hollín/nanotubos (incluyendo el resto de los fulerenos C60 adsorbido) mediante filtración a través de filtros Whatman.

El líquido se filtra entonces a través de una determinada capa de tamices moleculares con diámetros de poros de 8-10 Angstroms, que adsorben selectivamente fulerenos ligeros (menores de C60, concretamente C28-C50). Teniendo en cuenta la ausencia de información respecto a la solubilidad de los fulerenos ligeros, los tamices moleculares adsorben por completo cualesquiera moléculas con tamaños menores de 7 Angstroms. Estos últimos no adsorben moléculas con tamaños iguales o mayores de 7 Angstroms, es decir, los fulerenos C60 y superiores no son adsorbidos por los tamices moleculares. El líquido "limpio" se evapora entonces bajo vacío para formar un polvo cristalino del fullereno superior.

Mediante el uso de los filtros Whatman, el sedimento se seca en un horno de vacío y se limpia mediante lavado. Para el lavado, se emplean ciertos disolventes orgánicos que tienen una solubilidad mínima para los fulerenos, siendo los mejores el metanol (solubilidad de C60, alrededor de 0,035 mg/l), la acetona (1 mg/l) y el pentano (5 mg/l).

A continuación, los restantes fulerenos son eluidos a partir del sedimento limpio mediante el uso de benceno, tolueno, xileno, etc. La solución formada se evapora en vacío para formar fulerenos C60 y superiores con una pequeña mezcla del polvo cristalino de fullereno superior requerido.

A su vez, los nanotubos son separados del hollín restante mediante un proceso de oxidación específico. La entidad solicitante sugiere el tratamiento del resto de carbono (hollín/nanotubos). Esto se efectúa añadiendo e hirviendo ácido nítrico concentrado durante 1-2 horas con el fin de abrir las cápsulas de los nanotubos y separar así los nanotubos de las partículas de hollín. Por último, se emplea una centrifuga con una baja velocidad de rotación (500-1.000 min⁻¹) para separar los nanotubos del resto de las partículas de hollín.

Con dicha separación, el resto de las partículas de hollín, que son de configuración esférica con tamaños (1.000-2.000 Å) más grandes que aquellos de los terrones de nanotubos (300-1.000 Å), se precipitan en primer lugar formando un sedimento negro en el fondo de los viales, mientras que los nanotubos forman un gel de color naranja oscuro con el ácido. Este gel se puede separar en fracciones tomando parte de la capa-por-capa de gel. Cada una de las fracciones de gel contiene terrones de SWNTs de aproximadamente el mismo tamaño. Dicha separación se verifica de manera simple y obvia. Por tanto, se puede disponer así de un producto adicional, nanotubos de carbono, al tiempo que se producen fulerenos superiores mediante el presente método y dispositivo.

La segunda variante se elige en el caso de que sea imposible constituir un líquido de hidrocarburos aromáticos que disuelva un fullereno superior requerido mejor que otros fulerenos incluyendo C60.

En este caso, la mezcla de fulerenos se produce en un líquido hidrocarbonado aromático de múltiples componentes que disuelve los fulerenos superiores requeridos en una cantidad menor que otros fulerenos incluyendo C60. La acción se continúa hasta que el líquido disuelve los restantes fulerenos, incluyendo C60, hasta el punto en donde su concentración llega a ser igual al límite de su solubilidad en el líquido.

En estas condiciones, otros fulerenos (incluyendo C60) obligan a la mayor parte de los fulerenos superiores requeridos a una precipitación de hollín/nanotubos. Por tanto, los fulerenos superiores podrían separarse del resto de los fulerenos mediante el uso de filtros Whatman.

Después de secar y limpiar el sedimento de hollín separado (como en el método antes mencionado), los fulerenos superiores requeridos son eluidos a partir del sedimento mediante un determinado disolvente (benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, etc) con ayuda de un extractor Soxhlet.

ES 2 304 945 T3

De este modo, estas dos variantes del método permiten producir cualesquiera fulerenos superiores y separarlos del resto de los fulerenos mediante la constitución de un líquido con mayor o menor solubilidad del fullereno superior que aquella de los otros.

5 Estas variantes se consiguen mediante el dispositivo siguiente (véase figura 2):

El dispositivo difiere del prototipo en la geometría del sistema de electrodos: se instalan axialmente tubos de grafito cilíndricos (electrodo A) en aberturas cilíndricas verticales de una matriz de grafito cilíndrica (electrodo B) y se colocan contactores de grafito esféricos por encima de los tubos. Puede observarse que dicha geometría mantiene la constancia de la sección transversal de la descarga de arco (por tanto, la constancia de la temperatura del arco) tal como queda definida por la sección transversal de los tubos, la cual se mantiene constante desde la parte superior a la inferior.

15 Con esta geometría de los tubos de electrodo A, llega a ser posible bombear gas argón a través de los tubos hacia el espacio de descarga del arco. Esto se efectúa antes y durante la acción de la descarga del arco, permitiendo ello la separación de oxígeno del líquido y evitar la oxidación del fullereno, creando así las condiciones óptimas para el recocido de los racimos de carbono a fulerenos/nanotubos.

20 El cuerpo se llena con el líquido hidrocarbonado a un nivel por encima de los contactores para proporcionar una duración media máxima de acciones individuales de la descarga del arco. Ello permite aumentar los rendimientos de los fulerenos superiores debido a que el intervalo, cuando la temperatura del arco es máxima, llega a ser mayor.

Un ejemplo de la invención:

25 Ambas variantes han sido comprobadas.

El dispositivo está constituido por lo siguiente: tubos de grafito (electrodo A) con una longitud de 50 mm y diámetros externo/interno de 4 y 2 mm, correspondientemente. Contactores de grafito esféricos con un diámetro de 12,5 mm y aberturas cilíndricas verticales de una matriz de grafito (electrodo B) con un diámetro de 13,5 mm. Un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable se llenó con un líquido (a base de una solución en benceno de algunos compuestos aromáticos tales como naftaleno, tolueno y xilenos) a un nivel de 50 cm por encima de los contactores. Dicho nivel proporcionó la duración máxima de la acción del arco tal como se comprobó en los experimentos realizados. Se bombeó gas argón puro a través de los tubos de grafito (electrodo A) antes de la acción (para separar aire del cuerpo y del líquido) y durante la acción, creando así condiciones óptimas para el recocido de los racimos de carbono a fulerenos/nanotubos. La sección transversal del arco fue de alrededor de 3-4 mm² y la intensidad de la corriente del arco fue del orden de 100-400 Å/cm². La duración de la acción (4-6 horas) depende del tipo de fullereno superior requerido y, por tanto, de la variante del método y naturaleza del líquido, que se utilizan para producir fulerenos/nanotubos.

40 Mediante el uso de la primera variante, se produjo una mezcla de fulerenos superiores (véase cromatogramas HPL y espectro de masas en la figura 3), conteniendo principalmente C98 (alrededor de 80%) con aproximadamente 3% de C76 y aproximadamente 15% de C78 con una producción total del orden de 2-20 g por procesador por ciclo (de 5 horas de duración).

45 La segunda variante se utilizó para producir una mezcla de fulerenos conteniendo principalmente C98 (aproximadamente 70%) con casi 20% de C76 y alrededor de 10% de C60 (véase espectros MS en la figura 4), con una producción total del orden de 1-10 g por procesador por ciclo (de 5 horas de duración).

50 Se estima una producción adicional de nanotubos en 100-300 g por procesador por ciclo. Estos nanotubos aparecen como cuerdas cortas (300-1.000 Å) de SWNTs con diámetros medios de nanotubos individuales del orden de 10-15 Å tal como se estima mediante procesos de adsorción-desorción de Kr usando la técnica original basada en XRF de esta entidad solicitante (V.A. Ryzhkov - en Abstracts of Intern. Workshop on Fulleréense and Allotropes of Carbon, IWFAC '99, 3-8 octubre 1999, St. Petesburg, Russia).

55 En consecuencia, el resultado técnico de la presente invención consistió en la producción de grandes cantidades de los fulerenos superiores y nanotubos a un coste relativamente bajo.

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para producir una mezcla de fulerenos superiores y nanotubos, incluyendo dicho método la etapa de
recocer racimos de carbono durante una acción pulsada auto-regulada de una descarga de arco de corriente eléctrica
entre electrodos de grafito, estando situados dichos electrodos en un líquido hidrocarbonado, en donde la mezcla se
produce teniendo el arco una intensidad de corriente máxima de $100\text{-}400\text{ A/cm}^2$ y un voltaje de $20\text{-}50\text{ V}$ en presencia
de gas argón y de un líquido hidrocarbonado aromático capaz de disolver de manera diferencial fulerenos superiores
de C70 o superiores en comparación a fulerenos inferiores hasta C60 inclusive, y continuar la descarga pulsada y
10 auto-regulada del arco de corriente eléctrica hasta que se disuelven dichos fulerenos superiores o dichos fulerenos
inferiores.

15 2. Un método según la reivindicación 1, en donde la mezcla de fulerenos se produce en el líquido que disuelve
los fulerenos superiores requeridos menos que los fulerenos de hasta C60 inclusive, y en donde el método se continúa
hasta que el líquido disuelve los fulerenos hasta C60 inclusive.

20 3. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde los fulerenos superiores se separan por
filtración del líquido tratado y extracción de los fulerenos superiores requeridos del sedimento empleando un disolvente
adecuado.

25 4. Un dispositivo para producir fulerenos superiores y nanotubos de carbono que comprende un cuerpo que puede
ser cerrado de manera estanca en donde electrodos de grafito de polaridad opuesta están instalados y conectados a
una fuente de alimentación eléctrica que se puede conectar y desconectar mediante contactores de grafito esféricos,
en donde un primer electrodo está configurado en forma de tubos de grafito cilíndricos y un segundo electrodo está
configurado en forma de una matriz de grafito, en donde el primer electrodo está instalado axialmente en aberturas
cilíndricas verticales de la matriz de grafito que forma el segundo electrodo, estando situados los contactores de grafito
esféricos sobre los tubos del primer electrodo, siendo capaces dichos contactores de moverse alrededor de su propio
centro geométrico y de manera regresiva a lo largo de las aberturas cilíndricas verticales de la matriz de grafito que
forma el cátodo.

30 5. Un método para formar una mezcla de fulerenos superiores y nanotubos de carbono según la reivindicación 1
y empleando el dispositivo de la reivindicación 4, en donde se bombea gas argón a través de los tubos del primer
electrodo antes y durante el proceso de descarga del arco y el cuerpo se llena con un líquido hidrocarbonado aromático
a un nivel por encima de los contactores para proporcionar una duración media máxima de las acciones individuales
de la descarga por arco.

35 6. Un método para producir fulerenos superiores y nanotubos, que incluye formar y recocer racimos de carbono
durante una acción pulsada auto-regulada de la descarga de corriente eléctrica entre electrodos de grafito situados
en un líquido hidrocarbonado, extraer y separar los fulerenos y nanotubos, **caracterizado** porque la mezcla de fu-
lerenos/nanotubos se produce a una intensidad de corriente del arco de $100\text{-}400\text{ A/cm}^2$ y un voltaje de $20\text{-}50\text{ V}$ en
40 presencia de gas argón en líquido hidrocarbonado aromático que disuelve los fulerenos superiores requeridos mejor
que otros fulerenos incluyendo C60 en donde la acción se continúa hasta que el líquido disuelve los fulerenos supe-
riores una vez que el líquido tratado es filtrado a través de filtros Whatman, separar una mezcla de nanotubos/hollín
que contiene el resto de los fulerenos, incluyendo C60, adsorbidos en la misma, y luego a través de una capa de ta-
mices moleculares con diámetros de 8 Å y 10 Å , separar fulerenos inferiores, en donde después de la limpieza del
45 sedimento de nanotubos/hollín mediante lavado con metanol o acetona, el resto de la mezcla de fulerenos se eluye del
sedimento limpio mediante un disolvente y se evapora en vacío, formándose un polvo cristalino del resto de la mezcla
de fulerenos, en donde los nanotubos se separan del resto de las partículas de carbono mediante tratamiento con ácido
HHO₃ concentrado hirviendo durante 1-2 horas y a continuación mediante centrifugado a baja velocidad de la mezcla
50 de carbono/ácido hasta que el sedimento negro de las partículas de hollín se precipita en el fondo.

Secciones transversales del arco

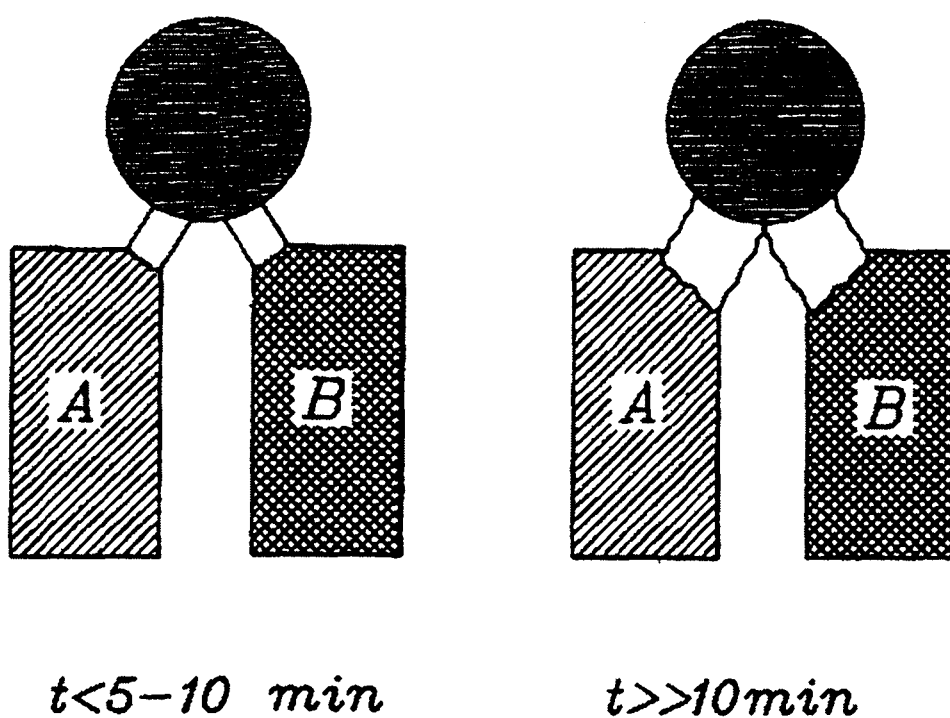


FIG. 1: Erosión de los electrodos planos bajo la acción del arco

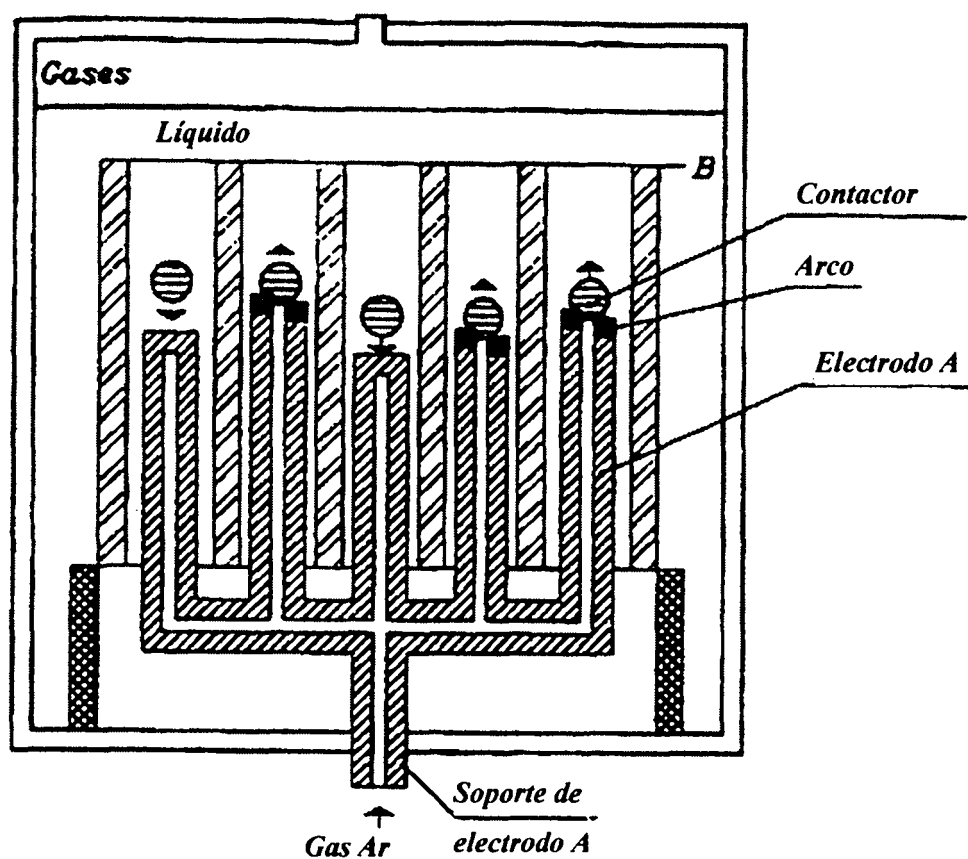


FIG. 2: Esquema del dispositivo para producir fulerenos superiores y nanotubos de carbono

