

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
31 décembre 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/000727 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01B 31/02

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/001944

(22) Date de dépôt international : 24 juin 2003 (24.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/07785 24 juin 2002 (24.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAYNE,  
Martine [FR/FR]; 28 Chemin de Cernay, F-91470 LES

MOLIERES (FR). PORTERAT, Dominique [FR/FR]; 45  
rue de la Ferme, F-91400 ORSAY (FR). SCHUSTER,  
Frédéric [FR/FR]; 1 bis rue Raymond Gréban, F-78100  
SAINT GERMAIN EN LAYE (FR).

(74) Mandataire : AUDIER, Philippe; c/o Brevatome, 3, rue  
du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

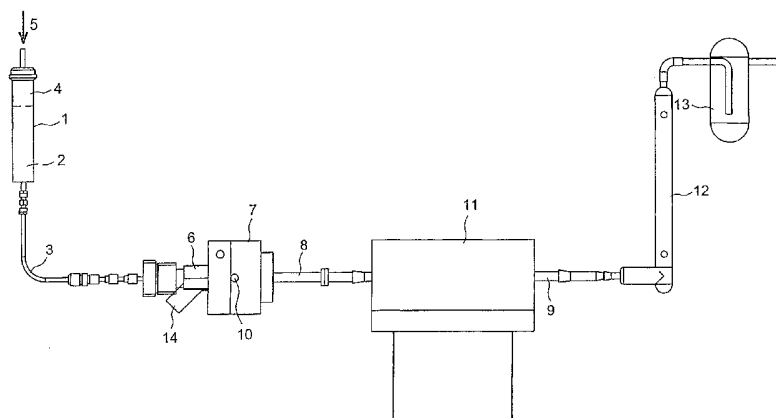
(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DEPOSITING CARBON NANOTUBES OR NITROGEN-DOPED CARBON NANOTUBES BY MEANS OF PYROLYSIS

(54) Titre : PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PYROLYSE DE NANOTUBES DE CARBONE OU DE NANOTUBES DE CARBONE DOPES A L'AZOTE



(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing carbon nanotubes or nitrogen-doped carbon nanotubes by means of pyrolysis in a liquid reaction chamber containing at least one liquid carbon precursor hydrocarbon or at least one liquid compound comprising carbon atoms, nitrogen atoms and, optionally, hydrogen atoms and/or atoms of other chemical elements such as oxygen, precursor of carbon and nitrogen, and, optionally, at least one metal compound which is a precursor of a catalytic metal. According to the invention, the aforementioned pressurised liquid is transformed into finely divided liquid particles, such as droplets, using a specific, preferably periodic, injection system, and the finely divided particles, such as droplets, thus formed are conveyed by a carrier gas stream and introduced into the reaction chamber where the carbon nanotubes or nitrogen-doped carbon nanotubes are deposited and grown.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/000727 A3



eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

**(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:**

6 mai 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

**(57) Abrégé :** Procédé de préparation de nanotubes de carbone ou de nanotubes de carbone dopés à l'azote, par pyrolyse dans une enceinte de réaction d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone ou au moins un composé liquide constitué d'atomes de carbone, d'azote et éventuellement d'atomes d'hydrogène et/ou d'autres éléments chimiques tels que l'oxygène, précurseur de carbone et d'azote, et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur, dans lequel ledit liquide sous pression, est mis sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, par un système d'injection spécifique, de préférence périodique, et les particules finement divisées, telles que des gouttelettes, ainsi formées, sont véhiculées par un courant de gaz vecteur et introduites dans l'enceinte de réaction, où sont réalisés le dépôt et la croissance des nanotubes de carbone ou des nanotubes de carbone dopés à l'azote.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/01944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01B31/02

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)  
IPC 7 C01B

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 practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAYNE M ET AL: "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 338, 20 April 2001 (2001-04-20), pages 101-107, XP002229515 ISSN: 0009-2614 cited in the application the whole document	1,5,8, 10-12, 15,16, 18,19, 23,28, 29,31
Y		6,7,17, 20,21
A		4,30,43

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

16 March 2004

Date of mailing of the international search report

29/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/01944

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>ZHU H W ET AL: "Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands" SCIENCE, 3 MAY 2002, AMERICAN ASSOC. ADV. SCI, USA, vol. 296, no. 5569, pages 884-886, XP002273566 ISSN: 0036-8075 the whole document</p>	6,7,17
Y	<p>AGO H ET AL: "Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 105, no. 43, 1 November 2001 (2001-11-01), pages 10453-10456, XP002229514 ISSN: 1089-5647 cited in the application the whole document</p>	20,21
A	<p>---</p>	1,8,28, 43
A	<p>SINGH CHARANJEET ET AL: "Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method" PROCEEDINGS OF THE TSUKUBA SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE IN COM (CNT10);TSUKUBA, JAPAN OCT 3-5 2001, vol. 323, no. 1-4, 3 October 2001 (2001-10-03), pages 339-340, XP002232173 Phys B Condens Matter;Physica B: Condensed Matter October 2002 the whole document</p>	1,8,10, 12,15, 28,29, 31,32,43
A	<p>CHE R ET AL: "FE2O3 PARTICLES ENCAPSULATED INSIDE ALIGNED CNX NANOTUBES" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 82, no. 19, 12 May 2003 (2003-05-12), pages 3319-3321, XP001170832 ISSN: 0003-6951 the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1,9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/01944

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KUDASHOV A G ET AL: "Gas-phase synthesis of nitrogen-containing carbon nanotubes and their electronic properties" 5TH INTERNATIONAL WORKSHOP 'FULLERENES AND ATOMIC CLUSTERS', ST. PETERSBURG, RUSSIA, 2-6 JULY 2001, vol. 44, no. 4, pages 626-629, XP008028597 Fizika Tverdogo Tela, April 2002, MAIK Nauka, Russia ISSN: 0367-3294 the whole document</p>	1,9
A	<p>CAO A ET AL: "An effective way to lower catalyst content in well-aligned carbon nanotube films" CARBON, vol. 39, no. 1, January 2001 (2001-01), pages 152-155, XP004319836 ISSN: 0008-6223 the whole document</p>	1,8,10, 12,15, 16,28, 29,32, 34,35,43
A	<p>NARDUCCI D ET AL: "MODELING OF AERSOL-ASSISTED CHEMICAL VAPOR CO-DEPOSITION OF NIO AND CARBON NANOTUBES" JOURNAL DE PHYSIQUE IV, EDITIONS DE PHYSIQUE. LES ULIS CEDEX, FR, vol. 9, no. 8, September 1999 (1999-09), pages 741-747, XP008012969 ISSN: 1155-4339 the whole document</p>	1,8,15, 32,33, 35,37, 38,43
A	<p>ANDREWS R ET AL: "Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 16 APRIL 1999, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 303, no. 5-6, pages 467-474, XP002232174 ISSN: 0009-2614 cited in the application the whole document</p>	1,8,10, 12,15, 16,18, 19,28, 29,31, 32,43
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200273 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2002-679265 XP002232175 &amp; KR 2002 025 101 A (NANOTECH CO LTD), 3 April 2002 (2002-04-03) abstract</p>	1,43

-/--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/01944

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 707 671 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 20 January 1995 (1995-01-20) cited in the application -----	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/01944

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 2002025101	A	03-04-2002	NONE	
FR 2707671	A	20-01-1995	FR 2707671 A1	20-01-1995
			DE 69428710 D1	22-11-2001
			DE 69428710 T2	20-06-2002
			EP 0730671 A1	11-09-1996
			WO 9502711 A1	26-01-1995
			US 5945162 A	31-08-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... de internationale No

PCT/FR 03/01944

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 CIB 7 C01B31/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

 Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	MAYNE M ET AL: "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 338, 20 avril 2001 (2001-04-20), pages 101-107, XP002229515 ISSN: 0009-2614 cité dans la demande le document en entier	1,5,8, 10-12, 15,16, 18,19, 23,28, 29,31
Y		6,7,17, 20,21
A		4,30,43

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 mars 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	ZHU H W ET AL: "Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands" SCIENCE, 3 MAY 2002, AMERICAN ASSOC. ADV. SCI, USA, vol. 296, no. 5569, pages 884-886, XP002273566 ISSN: 0036-8075 le document en entier	6,7,17
Y	AGO H ET AL: "Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 105, no. 43, 1 novembre 2001 (2001-11-01), pages 10453-10456, XP002229514 ISSN: 1089-5647 cité dans la demande le document en entier	20,21
A		1,8,28, 43
A	SINGH CHARANJEET ET AL: "Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method" PROCEEDINGS OF THE TSUKUBA SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE IN COM (CNT10);TSUKUBA, JAPAN OCT 3-5 2001, vol. 323, no. 1-4, 3 octobre 2001 (2001-10-03), pages 339-340, XP002232173 Phys B Condens Matter;Physica B: Condensed Matter October 2002 le document en entier	1,8,10, 12,15, 28,29, 31,32,43
A	CHE R ET AL: "FE2O3 PARTICLES ENCAPSULATED INSIDE ALIGNED CNX NANOTUBES" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 82, no. 19, 12 mai 2003 (2003-05-12), pages 3319-3321, XP001170832 ISSN: 0003-6951 le document en entier	1,9
	-/--	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>KUDASHOV A G ET AL: "Gas-phase synthesis of nitrogen-containing carbon nanotubes and their electronic properties" 5TH INTERNATIONAL WORKSHOP 'FULLERENES AND ATOMIC CLUSTERS', ST. PETERSBURG, RUSSIA, 2-6 JULY 2001, vol. 44, no. 4, pages 626-629, XP008028597 Fizika Tverdogo Tela, April 2002, MAIK Nauka, Russia ISSN: 0367-3294 le document en entier</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,9
A	<p>CAO A ET AL: "An effective way to lower catalyst content in well-aligned carbon nanotube films" CARBON, vol. 39, no. 1, janvier 2001 (2001-01), pages 152-155, XP004319836 ISSN: 0008-6223 le document en entier</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,8,10, 12,15, 16,28, 29,32, 34,35,43
A	<p>NARDUCCI D ET AL: "MODELING OF AERSOL-ASSISTED CHEMICAL VAPOR CO-DEPOSITION OF NIO AND CARBON NANOTUBES" JOURNAL DE PHYSIQUE IV, EDITIONS DE PHYSIQUE. LES ULIS CEDEX, FR, vol. 9, no. 8, septembre 1999 (1999-09), pages 741-747, XP008012969 ISSN: 1155-4339 le document en entier</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,8,15, 32,33, 35,37, 38,43
A	<p>ANDREWS R ET AL: "Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 16 APRIL 1999, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 303, no. 5-6, pages 467-474, XP002232174 ISSN: 0009-2614 cité dans la demande le document en entier</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,8,10, 12,15, 16,18, 19,28, 29,31, 32,43
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200273 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2002-679265 XP002232175 &amp; KR 2002 025 101 A (NANOTECH CO LTD), 3 avril 2002 (2002-04-03) abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1,43

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... de Internationale No  
PCT/FR 03/01944

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 707 671 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 20 janvier 1995 (1995-01-20) cité dans la demande -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Devisé de Internationale No

PCT/FR 03/01944

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
KR 2002025101	A	03-04-2002	AUCUN	
FR 2707671	A	20-01-1995	FR 2707671 A1	20-01-1995
			DE 69428710 D1	22-11-2001
			DE 69428710 T2	20-06-2002
			EP 0730671 A1	11-09-1996
			WO 9502711 A1	26-01-1995
			US 5945162 A	31-08-1999