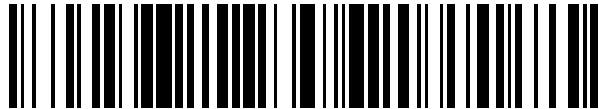


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 361 882**

21 Número de solicitud: 200931075

51 Int. Cl.:
C01B 31/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **26.11.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **24.06.2011**

Fecha de la concesión: **20.04.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **04.05.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
04.05.2012

73 Titular/es:
**FUNDACION ITMA
PARQUE TECNOLOGICO DE ASTURIAS
33428 Asturias, ES**

72 Inventor/es:
**TORRECILLAS SAN MILLAN, RAMON;
BORRELL TOMAS, AMPARO y
FERNANDEZ VALDES, ADOLFO**

74 Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MICRO-GRÁNULOS DE NANOFILAMENTOS DE CARBONO Y USO EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de micro-gránulos de nanofilamentos de carbono y uso en un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de unos micro-gránulos de nanofilamentos de carbono, preferiblemente nanofibras o nanotubos de carbono, se refiere a los micro-gránulos obtenidos por dicho procedimiento, ya su posterior uso en la fabricación de materiales compuestos y a un procedimiento para la obtención de dichos materiales compuestos de matriz cerámica.

ES 2 361 882 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de micro-gránulos de nanofilamentos de carbono y uso en un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos.

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de unos micro-gránulos de nanofilamentos de carbono, se refiere a los micro-gránulos obtenidos por dicho procedimiento, y a su posterior uso en la fabricación de materiales compuestos y a un procedimiento para la obtención de dichos materiales compuestos de matriz cerámica.

10 Estado de la técnica anterior

Las nanofibras de carbono son filamentos de carbono con estructura altamente gráfica. Estas nanofibras de carbono son un material muy atractivo desde el punto de vista económico debido al impacto que se espera que tengan en diversas áreas del mercado en un futuro cercano. El precio de los nanotubos de carbono de pared simple (Single Wall Nanotubes-SWNTs) y el de los nanotubos de carbono de pared múltiple (Multi Wall Nanotubes-MWNTs) es muy elevado, y depende de su diámetro y pureza. Considerando que las nanofibras de carbono (Carbón Nanofibers-CNFs), tienen un precio unas 50 veces inferior a los MWNTs, resulta evidente su interés para posibles aplicaciones industriales. Los nanofibras de carbono tienen unas propiedades extraordinarias, y si bien es cierto que existen diferencias en las propiedades entre las nanofibras y los nanotubos de carbono, debido a su distinta estructura gráfica (las nanofibras de carbono no tienen los planos gráficos paralelos al eje longitudinal), la valoración global de sus características, junto con factores económicos, y un análisis de la viabilidad desde el punto de vista productivo, hacen de las nanofibras de carbono un producto mucho más atractivo desde el punto de vista industrial. Así, la capacidad de producción de nanofibras a nivel mundial es superior en varios órdenes de magnitud a la capacidad de producción de nanotubos de carbono, haciendo que sus potenciales aplicaciones en todos los campos sean muy competitivas.

25

La manipulación de las nanofibras y nanotubos de carbono es un tema que se ha de tener muy en cuenta durante el diseño de aplicaciones prácticas de nanomateriales, ya que un riesgo muy importante asociado a estos nanofilamentos es su toxicidad. Debido a su pequeño tamaño y a su alta área superficial, los nanofilamentos de carbono son susceptibles de provocar cambios en la permeabilidad y conductividad en las membranas biológicas, pueden penetrar hasta los alvéolos de los pulmones o pueden ser absorbidos por células, provocando citotoxicidad bien por ellos mismos o bien por las sustancias que pueden llevar adsorbidas que se introducen en la célula durante la endocitosis. Las principales vías de acceso de las nanofibras y nanotubos de carbono en el organismo son a través de inhalación, por contacto con la piel, ingestión o inyección intencionada. Se han realizado numerosos estudios acerca de la citotoxicología de los nanofilamentos de carbono en células de la piel (queratinocitos) [Monteiro-Riviere N.A., Nemanich R.J., Inman A.O., Wang Y.Y., Riviere J.E., Toxic. Let., 155, 377-384, (2005)], en macrófagos alveolares y peritoneales, células embrionarias de riñón [Cui D., Tian F., Ozkan C.S., Wang M., Gao H., Toxic. Let., 155, 73-85, (2005)] y en neutrófilos aislados de la sangre humana. En general, todos los estudios concluyen que los nanofilamentos de carbono provocan diversas alteraciones en las células. En este último documento se aseguran que los SWNTs y los MWNTs tienen un impacto negativo mayor sobre los macrófagos alveolares que la fibra de cuarzo, usada como material de referencia. Concluyen que los MWNTs sin moler son menos citotóxicos que los MWNTs molidos, debido a que los MWNTs sin moler forman grandes aglomerados, impidiendo de esta forma el acceso a los macrófagos peritoneales. El hecho de que los nanofilamentos de carbono suelen presentarse en agregados del orden de los micrómetros, hace muy difícil conocer el efecto de los nanofilamentos individuales en la salud. Sin duda, este hecho disminuye en cierta medida el riesgo que los nanofilamentos de carbono entrañan para la salud humana. Sin embargo, las investigaciones relacionadas con el procesamiento de nanofibras y nanotubos de carbono van encaminados a la mejora en la dispersión de los mismos y así, los estudios sobre materiales basados en nanofilamentos de carbono son muy recientes, ya que conseguir materiales con una buena dispersión presenta dificultades tónicas [Duszová A., Dusza J., Tomásek K., Morgiel J., Blugand G., Kueblerd J., Scri. Mater., 58, 520-523, (2008)].

50

Los composites son materiales compuestos por dos o más fases. Uno de los mayores problemas que presentan los materiales compuestos de cerámica/nanofilamentos de carbono es la dispersión no homogénea de las estructuras de carbono dentro de la matriz como consecuencia de las fuertes interacciones debidas a las fuerzas de Van der Waals existentes, por las que los nanofilamentos de carbono tienden a formar agregados lo que da lugar a cierta anisotropía en sus propiedades, entendiéndose por anisotropía a la característica de ciertas sustancias, o sólidos de variar alguna de sus propiedades según la dirección en que se mida. La mayoría de los composites basados en la adición controlada de nanofilamentos de carbono en matrices cerámicas, se obtienen por mezclas de polvos comerciales dispersados por vía húmeda mediante ultrasonidos y posteriormente son homogenizados mediante molienda con bolas de circona.

60

Debido a todos estos problemas de coste, manejabilidad, toxicidad y homogenización de las nanofilamentos de carbono, interesa desarrollar un procedimiento de obtención de micro-gránulos a partir de estos nanofilamentos de carbono que permitan aumentar la seguridad en su manejo, es decir, disminuir en lo posible el riesgo que entrañan para la salud humana, al tiempo que se facilita su posterior acondicionamiento e introducción en matrices cerámicas.

65 Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de unos micro-gránulos de nanofilamentos de carbono, se refiere a los micro-gránulos obtenidos por dicho procedimiento, y a su posterior uso en la fabricación

de materiales compuestos y a un procedimiento para la obtención de dichos materiales compuestos que comprende además una matriz cerámica.

5 En la presente invención se propone un procedimiento que implica la formación controlada de aglomerados de nanofilamentos de carbono para facilitar su manipulación, a los que denominaremos micro-gránulos, pero que se pueden redispersar fácilmente manteniendo o mejorando las características iniciales para su incorporación en matrices cerámicas.

10 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de micro-gránulos de nanofilamentos de carbono, que comprende las siguientes etapas:

- a. Estabilización de una suspensión que comprende nanofilamentos de carbono en un medio líquido preferiblemente mediante un ajuste del pH entre 3 y 7 o adición de un agente dispersante,
 - 15 b. dispersión mediante molienda de alta energía de la suspensión,
 - c. secado de la dispersión,
 - d. selección por tamaño del polvo seco menor de 250 μm .
- 20

En la presente invención se entiende por nanofilamentos de carbono, a los nanotubos y nanofibras de carbono, ambos de estructura gráfica.

25 En una realización preferida los nanofilamentos son nanofibras de carbono.

Por "nanofibras de carbono" en la presente invención se entiende por filamentos de carbono con estructura altamente gráfica, constituida por planos de grafeno.

30 Por "nanotubos de carbono" en la presente invención se entiende por materiales formados únicamente por carbono, donde la unidad básica es un plano gráfico enrollado que forma un cilindro, formando unos tubos cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros.

35 En la preparación de una suspensión estable se emplea un medio líquido, preferiblemente un alcohol, agua o sus mezclas, más preferiblemente el alcohol es de 2 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo pero sin carácter limitante, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, y aún más preferiblemente este alcohol es etanol.

40 En una realización preferida la suspensión tiene un contenido en nanofilamentos de carbono inferior al 70% en peso, dicha suspensión se mantiene en un agitador-calentador magnético.

45 Para la dispersión mediante molienda se puede añadir previamente un aditivo dispersante mientras está en agitación la suspensión, preferiblemente en un porcentaje en volumen inferior al 10%. Este dispersante es más preferiblemente de naturaleza ácida o básica según el medio líquido que se haya empleado. La molienda se realiza en un molino de atrición de alta energía, y se realiza más preferiblemente con bolas cerámicas o metálicas de alta pureza, con diámetros de 2-3 mm y durante tiempos de 0,5 a 5 horas.

50 El secado para la eliminación del medio líquido se puede realizar mediante cualquiera de las técnicas existentes, preferiblemente se lleva a cabo mediante evaporación del disolvente hasta sequedad manteniendo una agitación continua y posterior introducción en estufa a una temperatura superior a los 100°C.

55 En una realización preferida se efectúa una selección de los micro-gránulos formados, mediante un tamizado que seleccionan aquellos micro-gránulos con un tamaño de partícula por debajo de 200 μm .

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a unos micro-gránulos de nanofilamentos de carbono obtenibles por el procedimiento descrito anteriormente. Estos micro-gránulos tienen como principal característica que tienen una densidad de empaquetamiento al menos dos veces superior a la correspondiente a los nanofilamentos de partida.

60 El procedimiento desarrollado permite solventar los problemas relacionados con el manejo de nanofilamentos de carbono, consiguiendo mediante un proceso de bajo coste obtener micro-granulados de nanofilamentos de carbono, con una densidad de empaquetamiento de hasta cinco veces superior que la correspondiente al material de partida, y controlando su composición y características superficiales. Este hecho hace que se reduzca el riesgo de liberación de nanopartículas al ambiente y, en consecuencia, permite reducir considerablemente los riesgos toxicológicos. Este nuevo material se puede manejar como un material micrométrico tradicional, pero conservando las características nanométricas, a nivel estructural. Por otro lado, y debido a las modificaciones que sufren los nanofilamentos durante el procedimiento descrito en la presente invención, se consigue una mejora en la incorporación de las mismas en matrices cerámicas, y en las consiguientes propiedades del material compuesto final.

65

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de los micro-gránulos de nanofilamentos de carbono según se ha descrito anteriormente para la fabricación de materiales compuestos usándose como refuerzo. Siendo la matriz del material compuesto preferiblemente una matriz cerámica.

5 Por “material compuesto” se entiende en la presente invención aquellos materiales formados por dos o más componentes distinguibles entre sí, poseen propiedades que se obtienen de las combinaciones de sus componentes, siendo superiores a la de los materiales que los forman por separado.

10 Para la obtención de un material compuesto usando como refuerzo los micro-gránulos obtenidos según se ha descrito anteriormente, en un cuarto aspecto de la presente invención, se refiere a un procedimiento de obtención de un material compuesto, que comprende las siguientes etapas:

- a. Modificación de los micro-gránulos de nanofilamentos de carbono,
- 15 b. preparación de una suspensión que comprende los micro-gránulos de modificados, con el componente principal, la matriz cerámica, en un medio líquido,
- c. homogenización por molienda de la suspensión,
- 20 d. secado de la suspensión homogenizada,
- e. selección por tamaño del producto seco,
- 25 f. sinterización del producto seleccionado.

La modificación de los micro-gránulos puede realizarse mediante un tratamiento físico y/o químico. El empleo de estos métodos de modificación, tanto físicos como químicos, para la modificación de la composición y características superficiales del material, mejora su incorporación en diferentes matrices al incrementar su afinidad con las mismas, preferiblemente matrices cerámicas. En el caso de realizarse un tratamiento físico, este es preferiblemente un tratamiento térmico. Aún más preferiblemente el tratamiento térmico se realiza a temperaturas mayores de 350°C y en tiempos superiores a los 45 minutos.

35 En el caso de realizar un tratamiento químico, este consiste preferiblemente en dispersar los micro-gránulos en una disolución de un ácido y posterior filtrado o preferiblemente en dispersar los micro-gránulos en una disolución de un alcóxido o sal de metal y posterior secado.

40 El ácido más preferiblemente se selecciona de la lista que comprende: ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico, siendo aún más preferiblemente ácido nítrico.

El alcóxido más preferiblemente se selecciona entre: sec-butóxido de aluminio, etóxido de aluminio, propóxido de zirconio, tetraetil ortosilicato o metoxietóxido de itrio.

45 La sal de metal más preferiblemente se selecciona entre: cloruro de aluminio, cloruro de zirconio, oxiclорuro de zirconio, cloruro de itrio, cloruro de molibdeno, cloruro de wolframio, cloruro de cobre, nitrato de plata, nitrato de calcio o nitrato de cobre.

50 En una realización preferida el medio líquido en el que se prepara la suspensión es agua, alcohol o sus mezclas. Donde el alcohol puede seleccionarse sin carácter limitante en la presente invención entre etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, etc... Siendo el alcohol en una realización más preferida etanol.

55 Por tanto, el material compuesto está formado preferiblemente por una mezcla de polvo cerámico de tipo oxídico, no oxídico o sus mezclas, con nanofilamentos de carbono siendo el contenido en nanofilamentos de carbono superior a 0,05% en volumen.

El polvo cerámico de tipo oxídico es más preferiblemente alúmina (Al_2O_3) o circonita (ZrO_2).

El polvo cerámico de tipo no oxídico es más preferiblemente carburo de silicio (SiC) o carburo de titanio (TiC).

60 El proceso de molienda de la etapa (c) es preferiblemente de molienda de atrición de alta energía con bolas cerámicas o metálicas de alta pureza.

65 El proceso de secado de la etapa (d) se lleva a cabo preferiblemente mediante evaporación del disolvente hasta sequedad manteniendo una agitación continua y posterior introducción en estufa a una temperatura superior a los 100°C.

En una realización preferida se efectúa una selección de los micro-gránulos formados, mediante un tamizado se seleccionan aquellos micro-gránulos con un tamaño de partícula por debajo de 200 μm .

Posteriormente se realiza un sinterizado de la mezcla, este en un proceso de calentamiento térmico, con temperaturas inferiores a la temperatura de fusión del sólido, preferiblemente se realiza aplicando una tensión uniaxial superior a 20 MPa, calentando a temperaturas superiores de 800°C, con una rampa de calentamiento de entre 5 y 300°C/min permaneciendo a esta temperatura tiempos superiores a los 0,5 min.

5

Un quinto aspecto de la presente invención hace referencia a un material compuesto que comprende una matriz cerámica y nanofilamentos de carbono obtenibles por el procedimiento descrito anteriormente.

En un sexto aspecto, la presente invención hace referencia al uso de de los materiales compuestos cerámica-nanofilamentos de carbono según se ha descrito anteriormente para la fabricación de placas bipolares en pilas de combustibles, frenos en automoción, electrodos de celdas de combustibles o dispositivos nanoelectrónicos.

La presente invención resuelve el problema de facilitar el manejo e incorporación de nanofilamentos de carbono para la fabricación de materiales compuestos con nuevas funcionalidades basadas en propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas, tribológicas y piezorresistivas.

Por tanto, la tecnología descrita en la invención se enmarca dentro del sector de nuevos materiales, mientras que su aplicación se encuentra dentro de los sectores de la microelectrónica, la automoción, las aplicaciones energéticas y el sector aeronáutico.

20

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

25

Descripción de las figuras

Figura 1.- Muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de un ovillo formado por nanofibras de carbono no tratadas (Figura 1a) y detalle de su interior al ampliar la imagen (Figura 1b).

30

Figura 2.- Muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de un ovillo formado por nanofibras de carbono tras ser procesadas mecánicamente de acuerdo al método indicado en la presente invención (Figura 2a) y detalle de su interior al ampliar la imagen (Figura 2b).

35

Figura 3.- Muestra las microestructuras de los composites Al₂O₃/CNF (80/20) %vol. En la Figura 3a, el composite sin utilizar los micro-gránulos de nanofibras de carbono, y en la Figura 3b, usando micro-gránulos obtenidos según el procedimiento de la presente invención.

40

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de formación de micro-gránulos de nanofilamentos de carbono y su uso en la fabricación de materiales compuestos de matriz cerámica.

45

Ejemplo 1

50

Micro-gránulos de nanofibras de carbono como realización particular del procedimiento objeto de la invención

Las materias primas de partida son: nanofibras de carbono con diámetros del orden de 20-80 nm y una gran relación de aspecto (mayor de 100), etanol absoluto (99.97%) y ácido p-aminobenzoico.

55

Se emplearon 300 gr. de nanofibras de carbono que fueron puestos en dispersión en 1000 gr. de etanol puro. Posteriormente se añadió gota a gota, 1,2 gr de dispersante. Esta suspensión se homogeneizó bajo agitación continua y posteriormente se introdujo en un molino de atrición de alta energía con bolas de alúmina, utilizando una proporción polvo:bolas 1:6 y operando a 350 r.p.m.

60

La suspensión resultante se secó en estufa a 120°C y se tamizó mediante el empleo de una malla estándar de 100 micras. Los gránulos obtenidos son apreciablemente más densos y están constituidos por nanofibras que han sido modificadas en su relación de aspecto (ver detalles en figuras 1 y 2), lo que resultará decisivo para su incorporación en matrices cerámicas. Se determinó la composición elemental del material resultante y se le midió la densidad de empaquetamiento, datos que se muestran en la tabla 1. El tamaño de los micro-gránulos se puede controlar en función del tamiz utilizado en la etapa descrita anteriormente.

65

TABLA 1

Propiedades de las nanofibras obtenidas

	original	Ej.1
C %ms	88.33	86.22
H %ms	0.43	0.94
N %ms	0.20	0.18
S %ms	0.69	0.98
O %ms	2.32	3.68
Ni %ms	8.03	8.00
Densidad de empaquetamiento (g·cm ⁻³)	0.08	0.40

Ejemplo 2

Micro-gránulos de nanofibras de carbono purificados mediante tratamiento químico, como realización particular del procedimiento objeto de la invención

Las materias primas de partida son: nanofibras de carbono con diámetros del orden de 20-80 nm y una gran relación de aspecto (mayor de 100), etanol absoluto (99.97%), ácido p-aminobenzoico y ácido nítrico (Sigma Aldrich, 69%).

Se emplearon 300 gr. de nanofibras de carbono que fueron puestos en dispersión en 1000 gr. de etanol puro. Posteriormente se añadió gota a gota, 1,2 gr de dispersante. Esta suspensión se homogeneizó bajo agitación continua y posteriormente se introdujo en un molino de atrición de alta energía con bolas de alúmina, utilizando una proporción polvo:bolas 1:6 y operando a 350 r.p.m.

La suspensión resultante se secó en estufa a 120°C y se tamizó mediante el empleo de una malla estándar de 100 micras. Los gránulos obtenidos se dispersaron en ácido nítrico y se calentó a reflujo durante 1 hora. A continuación se filtraron y lavaron con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado es igual a 7. Finalmente el material se secó en estufa a 120°C y se volvió a tamizar a tamaños menores de 100 micras. Se determinó la composición elemental del material resultante y se le midió la densidad de empaquetamiento, datos que se muestran en la tabla 2.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 2

Propiedades de las nanofibras obtenidas tras el tratamiento en medio químico

	original	Ej. 2
C %ms	88.33	93.36
H %ms	0.43	0.67
N %ms	0.20	1.39
S %ms	0.69	0.12
O %ms	2.32	3.86
Ni %ms	8.03	0.60
Densidad de empaquetamiento (g·cm ⁻³)	0.08	0.38

Ejemplo 3

Micro-gránulos de nanofibras de carbono purificados mediante tratamiento térmico, como realización particular del procedimiento objeto de la invención

Las materias primas de partida son: nanofibras de carbono con diámetros del orden de 20-80 nm y una gran relación de aspecto (>100), etanol absoluto (99,97%) y ácido p-aminobenzoico.

Se emplearon 300 gr. de nanofibras de carbono que fueron puestos en dispersión en 1000 gr. de etanol puro. Posteriormente se añadió gota a gota, 1,2 gr de dispersante. Esta suspensión se homogeneizó bajo agitación continua y posteriormente se introdujo en un molino de atrición de alta energía con bolas de alúmina, utilizando una proporción polvo:bolas 1:6 y operando a 350 r.p.m.

La suspensión resultante se secó en estufa a 120°C y se tamizó mediante el empleo de una malla estándar de 100 micras. Los gránulos obtenidos se introdujeron en un horno de grafitización y se calentaron a 2700°C durante 1 hora en atmósfera de argón. Se determinó la composición elemental del material resultante y se le midió la densidad de empaquetamiento, datos que se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

Propiedades de las nanofibras obtenidas tras el tratamiento en medio térmico

	original	Ej. 3
C %ms	88.33	98.92
H %ms	0.43	0.05
N %ms	0.20	0.04
S %ms	0.69	0.01
O %ms	2.32	0.51
Ni %ms	8.03	<0.5
Densidad de empaquetamiento (g·cm ⁻³)	0.08	0.37

Ejemplo 4

Obtención de materiales de carbono de alta densidad a partir de micro-gránulos de nanofibras de carbono, mediante Spark Plasma Sintering (SPS)

5 Las materias primas de partida son: nanofibras de carbono con diámetros del orden de 20-80 nm y una gran relación de aspecto (>100), etanol absoluto (99,97%) y ácido p-aminobenzoico.

10 Se emplearon 300 gr. de nanofibras de carbono que fueron puestos en dispersión en 1000 gr. de etanol puro. Posteriormente se añadió gota a gota, 1,2 gr de dispersante. Esta suspensión se homogeneizó bajo agitación continua y posteriormente se introdujo en un molino de atrición de alta energía con bolas de alúmina, utilizando una proporción polvo:bolas 1:6 y operando a 350 r.p.m.

15 La suspensión resultante se secó en estufa a 120°C y se tamizó mediante el empleo de una malla estándar de 100 micras.

20 El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado y sinterización mediante Spark Plasma Sintering (SPS). Para ello, se introducen 2 gramos del material en un molde de grafito de 20 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente a 5 MPa. Seguidamente se lleva a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 80 MPa, con rampa de calentamiento de 100°C/min hasta 1500°C y 2 minutos de estancia.

25 El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), resistencia a la fractura (método de flexión biaxial en un equipo INSTRON 8562), dureza (microdurómetro) y conductividad eléctrica (método de los cuatro puntos). Los valores aparecen en la tabla 4, donde se comparan con los correspondientes al material preparado a partir de las nanofibras de carbono originales.

TABLA 4

Propiedades de los materiales obtenidos a partir de las nanofibras originales y nanofibras micro-granuladas

30

Propiedad	original	Ej.4
% Densidad teórica 100x(daparente/dreal)	85.3	93.9
Dureza (GPa)	0.60	0.65
Resistencia a la fractura (MPa)	37.4	60.8
Conductividad eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{-2}	10^{-2}

35

40

45 Ejemplo 5

Fabricación de materiales compuestos de cerámica-carbono mediante sinterización por SPS

50 Las materias primas de partida son: nanofibras de carbono con diámetros del orden de 20-80 nm y una gran relación de aspecto (mayor de 100), etanol absoluto (99,97%), ácido p-aminobenzoico y alúmina Taimei TM-DAR (Taimei Chemicals, Japón) pureza 99,99%.

55 Se emplearon 300 gr. de nanofibras de carbono que fueron puestos en dispersión en 1000 gr. de etanol puro. Posteriormente se añadió gota a gota, 1,2 gr de dispersante. Esta suspensión se homogeneizó bajo agitación continua y posteriormente se introdujo en un molino de atrición de alta energía con bolas de alúmina, utilizando una proporción polvo:bolas 1:6 y operando a 350 r.p.m.

60 La suspensión resultante se secó en estufa a 120°C y se tamizó mediante el empleo de una malla estándar de 100 micras. 25,4 gramos de los gránulos obtenidos se mezclan con 200 gramos de alúmina en un molino de atrición, utilizando una proporción polvo: bolas 1:6 y operando a 350 r.p.m durante una hora, utilizando etanol como disolvente. La mezcla resultante se secó en estufa a 120°C y se tamizó mediante el empleo de una malla estándar de 100 micras

65 El producto seco así obtenido se sometió a un proceso de conformado y sinterización mediante Spark Plasma Sintering (SPS). Para ello, se introducen 3.5 gramos de la mezcla en un molde de grafito de 20 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente a 5 MPa. Seguidamente se lleva a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 80 MPa, con rampa de calentamiento de 100°C/min hasta 1500°C y 2 minutos de estancia.

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), resistencia a la fractura (método de flexión biaxial en un equipo INSTRON 8562), dureza (microdurómetro) y conductividad eléctrica (método de los cuatro puntos). Los valores correspondientes aparecen en la tabla 5. En la figura 3 se muestran dos fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, en las que se puede apreciar la microestructura más fina cuando se utilizan los micro-granulados de nanofibras de carbono (Figura 3b), lo que es consecuencia de la mejor distribución en la matriz cerámica, impidiendo de manera más eficaz el crecimiento de grano de la alúmina.

TABLA 5

Propiedades de los materiales obtenidos a partir de las nanofibras micro-granuladas

Propiedad	original	Ej.5
% Densidad teórica $100 \times (d_{\text{aparente}}/d_{\text{real}})$	85.3	>99
Dureza (GPa)	0.60	12.34
Resistencia a la fractura (MPa)	37.4	480
Conductividad eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{-2}	10^{-1}

Ejemplo 6

Fabricación de materiales compuestos de cerámica-carbono mediante modificación química de nanofibras de carbono con un cloruro de aluminio

Las materias primas de partida son: nanofibras de carbono con diámetros del orden de 20-80 nm y una gran relación de aspecto (mayor de 100), etanol absoluto (99,97%), ácido p-aminobenzoico y un cloruro de aluminio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Se emplearon 300 gr. de nanofibras de carbono que fueron puestos en dispersión en 1000 gr. de etanol puro. Posteriormente se añadió gota a gota, 1,2 gr de dispersante. Esta suspensión se homogeneizó bajo agitación continua y posteriormente se introdujo en un molino de atrición de alta energía con bolas de alúmina, utilizando una proporción polvo:bolas 1:6 y operando a 350 r.p.m.

La suspensión resultante se secó en estufa a 120°C y se tamizó mediante el empleo de una malla estándar de 100 micras. Se emplearon 35 gr. de cloruro de aluminio que fueron puestos en dispersión en 100 gr de agua destilada, con un pH de trabajo fijo (6-10). Posteriormente se adicionan 50 gr. de los micro-gránulos de nanofibras de carbono obtenidos, todo ello en agitación magnética continua. La suspensión resultante se secó en estufa a 120°C y se tamizó mediante el empleo de una malla estándar de 100 micras. Posteriormente, el producto seco se piroliza a una temperatura de 800°C durante 2 h.

El producto así obtenido se sometió a un proceso de conformado y sinterización mediante Spark Plasma Sintering (SPS). Para ello, se introducen 3.5 gramos de la mezcla en un molde de grafito de 20 mm de diámetro y se prensa uniaxialmente a 5 MPa. Seguidamente se lleva a cabo la sinterización aplicando una presión máxima de 80 MPa, con rampa de calentamiento de $100^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1500°C y 2 minutos de estancia.

El material resultante fue caracterizado por su densidad real (picnometría de helio), densidad aparente (método de Arquímedes), resistencia a la fractura (método de flexión biaxial en un equipo INSTRON 8562), dureza (microdurómetro) y conductividad eléctrica (método de los cuatro puntos). Los valores correspondientes aparecen en la tabla 6, donde se comparan con los correspondientes al material preparado a partir de las nanofibras de carbono originales.

TABLA 6

Propiedades de los materiales obtenidos a partir de las nanofibras micro-granuladas

Propiedad	original	Ej.6
% Densidad teórica 100x(daparente/dreal)	85.3	>99
Dureza (GPa)	0.60	0.60
Resistencia a la fractura (MPa)	37.4	90.4
Conductividad eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{-2}	10^{-2}

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de micro-gránulos de nanofilamentos de carbono que comprende las siguientes etapas:
- a. Estabilización de una suspensión que comprende nanofilamentos de carbono en un medio líquido,
 - 10 b. dispersión mediante molienda de alta energía de la suspensión formada en la etapa (a),
 - c. secado de la dispersión preparada en la etapa (b),
 - d. selección por tamaño del polvo seco obtenido en (c), menor de 250 μm .
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde los nanofilamentos son nanofibras de carbono.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el medio líquido de estabilización de la etapa (a) es agua, un alcohol o sus mezclas.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el medio líquido de la estabilización de la etapa (a) es un alcohol de 2 a 6 átomos de carbono.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el alcohol es etanol.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la suspensión de la etapa (a) tiene un contenido en nanofilamentos de carbono inferior al 70% en peso.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde se añade un aditivo dispersante previamente a la molienda de la etapa (b) en un porcentaje en volumen inferior al 10%.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la molienda de la etapa (b) se lleva a cabo con bolas cerámicas o metálicas de alta pureza durante tiempos de 0,5 a 5 horas.
- 35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el secado de la etapa (c) se lleva a cabo mediante evaporación del disolvente manteniendo una agitación continua y posterior introducción en estufa a una temperatura superior a los 100°C.
- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la selección del tamaño de partícula de la etapa (d) se realiza por debajo de 200 μm .
11. Micro-gránulos de nanofilamentos de carbono obtenibles por el procedimiento según reivindicaciones 1 a 10.
- 45 12. Uso de los micro-gránulos de nanofilamentos de carbono según la reivindicación 11 para la fabricación de un material compuesto.
13. Uso según la reivindicación 12, donde el material compuesto es de matriz cerámica.
- 50 14. Procedimiento de obtención de un material compuesto que comprende las siguientes etapas:
- a. Modificación de los micro-gránulos según la reivindicación 11 por tratamientos físicos y/o químicos,
 - b. preparación de una suspensión que comprende los micro- gránulos modificados en la etapa (a) con el componente principal de la matriz cerámica, en un medio líquido,
 - 55 c. homogenización por molienda de la suspensión obtenida en etapa (b),
 - d. secado de la suspensión homogenizada obtenida en la etapa (c),
 - 60 e. selección por tamaño del producto obtenido en (d),
 - f. sinterización del producto seleccionado en la etapa (e), menor de 250 μm .
- 65 15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde el tratamiento físico de la etapa (a) es un tratamiento térmico.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde el tratamiento térmico se realiza a temperaturas mayores de 350°C y durante tiempos superiores a 45 min.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, donde el tratamiento térmico se realiza en atmósfera inerte.
- 5 18. Procedimiento según la reivindicación 14, donde el tratamiento químico de la etapa (a) consiste en dispersar los micro-gránulos en una disolución de un ácido y posterior filtrado.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde el ácido se selecciona de la lista que comprende: ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico.
- 10 20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde el ácido es ácido nítrico.
21. Procedimiento según la reivindicación 14 donde el tratamiento químico de la etapa (a) consiste en dispersar los micro-gránulos en una disolución de un alcóxido o sal de metal.
- 15 22. Procedimiento según la reivindicación 21, donde el alcóxido se selecciona entre: sec-butóxido de aluminio, etóxido de aluminio, propóxido de zirconio, tetraetil ortosilicato o metoxietóxido de itrio.
23. Procedimiento según la reivindicación 21, donde la sal de metal se selecciona entre: cloruro de aluminio, cloruro de zirconio, oxiclорuro de zirconio, cloruro de itrio, cloruro de molibdeno, cloruro de wolframio, cloruro de cobre, nitrato de plata, nitrato de calcio o nitrato de cobre.
- 20 24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23, donde el medio líquido de la suspensión de la etapa (b) es agua, un alcohol o sus mezclas.
- 25 25. Procedimiento según la reivindicación 24, donde el alcohol es etanol.
26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 25, donde el componente de la matriz cerámica es un polvo de tipo oxídico, no oxídico o sus mezclas.
- 30 27. Procedimiento según la reivindicación 26, donde el polvo de tipo oxídico es alúmina o circonita.
28. Procedimiento según la reivindicación 26, donde el polvo de tipo no oxídico es carburo de silicio o carburo de titanio.
- 35 29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 28, donde el contenido en nanofilamentos de carbono de la etapa (b) es superior al 0,05% en volumen.
30. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 29, donde la molienda de la etapa (c) se lleva a cabo con bolas cerámicas o metálicas de alta pureza.
- 40 31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 30, donde el secado de la etapa (d) se lleva a cabo mediante evaporación del disolvente manteniendo una agitación continua y posterior calentamiento a una temperatura superior a los 100°C.
- 45 32. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 31, donde la selección del tamaño de partícula de la etapa (e) se realiza por debajo de 200 μm .
33. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 32, donde la sinterización se realiza a temperaturas superiores a 800°C.
- 50 34. Procedimiento según la reivindicación 33, donde la sinterización se realiza aplicando una tensión uniaxial superior a 20 MPa, calentando a temperaturas superiores de 800°C, con una rampa de calentamiento de entre 5 y 300°C/min permaneciendo a esta temperatura tiempos superiores a los 0,5 min,
- 55 35. Material compuesto que comprende una matriz cerámica y nanofilamentos de carbono obtenibles por el procedimiento según las reivindicaciones 14 a 34.
36. Uso de los materiales compuestos cerámica-nanofilamentos de carbono según la reivindicación 35, para la fabricación de placas bipolares en pilas de combustibles, frenos en automoción, electrodos de celdas de combustibles o dispositivos nanoelectrónicos.
- 60

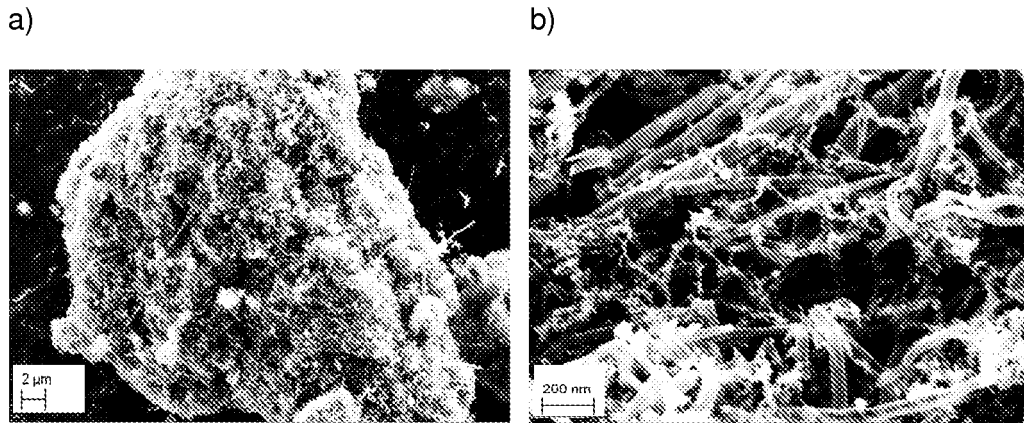


FIG. 1

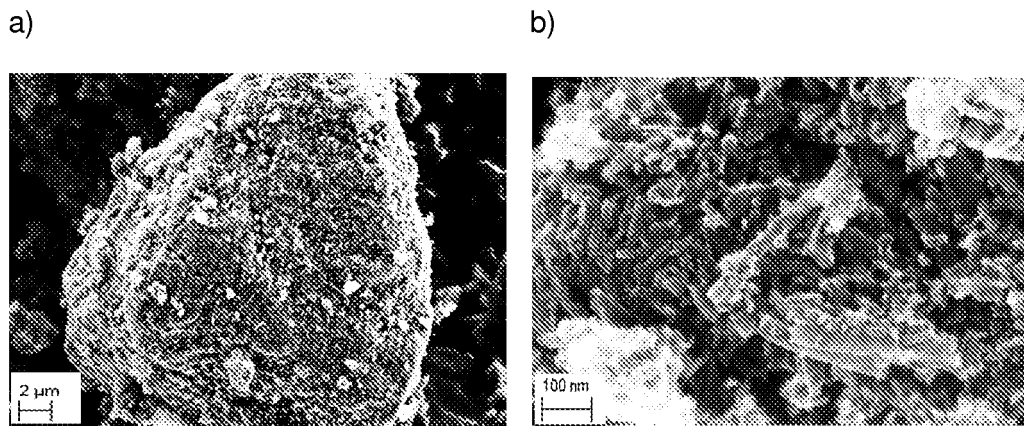


FIG. 2

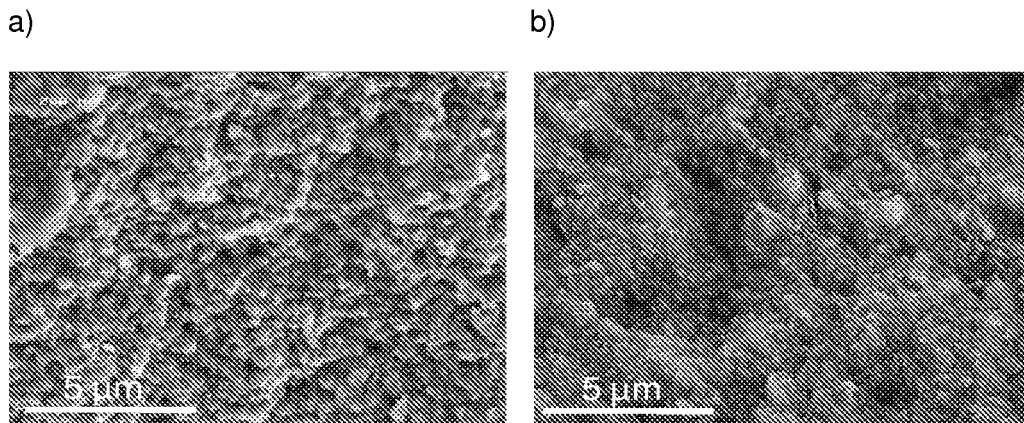


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200931075

②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.11.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B31/00** (01.01.2006)
B82Y30/00 (01.01.2011)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CHEN, C.S. et al. "Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive" Carbon 13.03.2005 [on line] Vol. 43 páginas 1660-1666; apartados 1,2.	1-36
A	LIFEI CHEN, HUAQING XIE. "Surfactant-free nanofluids containing double- and single-walled carbon nanotubes functionalized by a wet-mechanochemical reaction" Thermochemica Acta 31.08.2009 [online] Vol. 497 páginas 67-71; apartado 2.	1-36
A	JIANG, D. et al. "Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite" Scripta Materialia 08.03.2007 Vol. 56 páginas 959-962; páginas 959,960.	1-36

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
02.02.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, B82Y

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 02.02.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-36	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-36	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CHEN, C.S. et al. Carbon 13.03.2005 [on line] Vol. 43 páginas 1660-1666.	
D02	LIFEI CHEN, HUAQING XIE. "S Thermochimica Acta 31.08.2009 [online] Vol. 497 páginas 67-71.	
D03	JIANG, D. et al. Scripta Materialia 08.03.2007 Vol. 56 Páginas 959-962.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención de obtención de micro-gránulos de nanofilamentos de carbono, el uso de dichos microgránulos para la fabricación de un material compuesto, dicho procedimiento de fabricación, el material compuesto resultante y sus distintos usos .

El documento D01 describe un procedimiento de modificación de nanotubos de carbono de pared múltiple que comprende el tratamiento de los mismos con una mezcla de ácidos en caliente, su filtrado, secado y molienda. A continuación, su mezcla con ácido esteárico en distintas proporciones y su sonicación en agua, la adición de ácido sulfúrico, mezclado y reflujo durante 2h a 100°C. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se extrae con cloroformo. El ácido esteárico residual se elimina tratando los nanotubos de carbono con hexano, se filtran, se lavan con agua y se secan a 80°C (apartados 1, 2).

El documento D02 divulga un procedimiento de funcionalización de nanotubos de carbono de pared simple y múltiple. Dicho procedimiento comprende la mezcla de 0.4g de nanotubos de carbono con 8g de KOH en etanol su homogenización por molienda de alta energía, la disolución de la mezcla de reacción en agua, su precipitación por centrifugación y finalmente su secado a 80°C (apartado 2.1).

En el documento D03 se estudia el efecto de la temperatura de sinterización sobre un nanocomposite basado en alúmina reforzada con nanotubos de carbono de pared simple. Dicho nanocomposite se obtiene a partir de la preparación de una suspensión en etanol de gamma-alúmina y un 10% en volumen de nanotubos de carbono, su homogeneización por molienda de alta energía, se secado y selección por tamaño (150 micrómetros). Finalmente, la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) aplicando una presión de 63MPa y una rampa de calentamiento (páginas 959, 960).

La diferencia entre el objeto de la presente invención y los documentos D01-D03 radica en que ninguno de dichos documentos divulga un procedimiento de obtención de micro-gránulos de nanofilamentos de carbono que comprenda las etapas reivindicadas. De este modo, se aumenta la seguridad en el manejo de los nanofilamentos de carbono, así como la facilidad en su posterior acondicionamiento e introducción dentro de matrices cerámicas. Además, no sería obvia para un experto en la materia la obtención de dichos microgránulos a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-36 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)