

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 117**

51 Int. Cl.:
C23C 16/18 (2006.01)
C23C 16/24 (2006.01)
C23C 16/32 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09718643 .1**
96 Fecha de presentación: **20.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2250298**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO Y SISTEMA DE DEPÓSITO DE UN METAL O METALOIDE SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO.**

30 Prioridad:
11.03.2008 FR 0851581

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2011

73 Titular/es:
ARKEMA FRANCE
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:
BORDERE, Serge; COCHARD, Daniel;
DUTILH, Eric; GAILLARD, Patrice y
VOIRY, Damien

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

ES 2 368 117 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y sistema de depósito de un metal o metaloide sobre nanotubos de carbono

La invención se relaciona con un procedimiento y un sistema industrial de depósito de un metal o metaloide, sobre nanotubos de carbono (NTC).

5 Los nanotubos de carbono son materiales de refuerzo muy prometedores para fabricar matrices metálicas (fabricación de aleación metal-NTC) o cerámicas compuestas. Sin embargo, las pruebas han mostrado en tales aplicaciones que las propiedades mecánicas de los NTC son inferiores a las esperadas. Varias razones explican estos resultados que han sido encontrados.

10 De una parte los NTC tienen tendencia a interactuar con la matriz metálica cuando son colocados en una atmósfera oxidante lo que degrada su estructura y sus propiedades y disminuye su propiedad de refuerzo. Además, la unión interfacial entre los NTC y la matriz metálica es débil, lo que aumenta los riesgos de no cohesión.

Además, durante la preparación de una aleación metal-NTC, las temperaturas alcanzadas generan una reacción entre los nanotubos de carbono, que produce carburos. Esto altera la microestructura y las propiedades interfaciales de los nanotubos.

15 Para resolver este problema, se han propuestos varios enfoques:

1- Un primer enfoque propuesto consiste en depositar una capa de material inorgánico tal como un metal sobre las paredes de los nanotubos de carbono.

Existen para hacer esto varios métodos de deposición:

a)- la vía húmeda,

20 Este método es simple y realizable a baja temperatura. Sin embargo es difícil lavar completamente los residuos de productos y controlar precisamente el tamaño de las partículas depositadas en las superficies de los NTC. Además, la fuerte tensión superficial y la fuerte hidrofobicidad de los NTC los hace difíciles de triturar. Finalmente, las partículas pueden rellenar las cavidades de los NTC de manera no controlable

b)- la vía de vapor (Physical Deposition PVD ou Metal Organique Chemical Vapor Deposition CVD).

25 La vía de vapor mejora la mejor matriz del depósito pues puede jugar con los caudales y los tiempos de exposición. El crecimiento de las partículas en las superficies de los NTC puede ser controlado así con precisión. No obstante la ausencia de moléculas reactivas apropiadas limita la aplicación de este método para un depósito metálico.

30 Además, los experimentos de depósito realizados sobre los NTC han mostrado que era difícil alcanzar a la perfección la deposición de una película fina y homogénea en la superficie de los NTC. En efecto estas técnicas son aplicables en los sustratos planos, su eficacia se reduce para los nanotubos y con mayor motivo para los ovillos de los nanotubos.

c)- la vía sólida.

Se ha intentado diferentes métodos por vía solida para mejorar los procedimientos de depósito por vía de vapor.

35 En el documento "Controllable fabrication of SnO₂-coated multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition " Q. KUANG et al ; Carbon 44(2006), pp.1166-1172 se describe un método para depositar dióxido de estaño inyectando un precursor SnH₄ en un reactor calentado a 550° y a una presión de 23,2 torr, es decir 3.10⁻² bar. Este método necesita una purificación de los NTC con ácido nítrico.

40 Se desarrolló un método para el depósito de boro, descrito, por ejemplo, en la solicitud US 2006/0043649 A1. Este método consiste en mezclar el polvo de MgB₂ en los NTC purificados con ácido fluorhídrico (HF). Una vez mezclado, el conjunto se recubre de una lámina de talio y se coloca en un horno a 1100°C y a una presión de 0,5Torr, es decir 6.10⁻⁴ bar.

Se ha desarrollado un método para depositar aluminio, descrito en el documento titulado "Carbon Nanotubes Coated with Alumiina as Gate Dielectrics of Field Transistor de L. FU, Z.LIU, et al, Adv. Matter 2006, 18, pp181-185 ". Este método utiliza la vía súper crítica. Los NTC se disuelven en una solución de etanol que contiene nitrato de aluminio

nonahidrato. El CO₂ súper crítico se inyecta a 35°C. Se forma una solución mixta de etanol y de CO₂ y se disuelve el nitrato de aluminio nonahidrato. El conjunto se calienta entonces a 80°C durante 6 horas.

5 Para terminar, se han intentado experimentos de deposición de cobre a partir de precursores orgánicos, particularmente el acetilacetato de cobre II. Los NTC son purificados con ácido nítrico, luego impregnados con el precursor y a continuación colocados en un horno a 300°C con un flujo de hidrógeno de 200 ml/minuto durante 30 minutos. Este experimento se describe en el documento titulado "Préparation of Copper Coated Carbon Nanotubes by Decomposition of Cu(II) acetylacetonate in Hydrogen Atmosphere, G. WENLI, Z. YUE, L. TONGXIANG, J. Mater. Sci.41, 2006, pp.5462-5466.

10 Estas técnicas son difícilmente transferibles a una producción en continuo y necesitan condiciones restrictivas. Además los NTC deben ser purificados para mejorar el rendimiento de la deposición.

2- Una segunda propuesta consiste en depositar una capa protectora de silicio sobre las paredes de los nanotubos, por medio de la técnica CVD por la composición in situ de gas cargado en silicio.

15 En efecto, en el artículo titulado "Effect of Chemical Vapor Deposition Energy Sources on the Structure of SiC Prepared by Carbon Nanotubes-Confined Reaction" J.Vac.Sci. Technol. B21 (3), mayo/junio 2003 publicado el 27/05/2003, se describe un procedimiento para obtener los NTC comprendidos en la superficie del carburo de silicio (SiC) nanoestructurado a partir de un precursor que contiene silicio tal como el tetrametilsilano (TMS).

La transformación del tetrametilsilano se realiza en un reactor de baja capacidad en funcionamiento discontinuo y se hace a una temperatura superior a 1100°C y bajo una presión de 10mBar.

20 Este procedimiento no puede ser explotado en una fabricación a escala industrial debido a las condiciones restrictivas que son impuestas por la temperatura y la presión.

25 Se podrá hacer referencia igualmente al estado de la técnica constituido por el documento D1 que corresponde a la publicación SERP P y A1 titulado "Controlled-growth of platinum nanoparticles on carbon nanotubes or nanospheres by MOCVD in fluidized bed reactor" - Journal de physique IV, editions de physique. Les Ulis Cedex FR, vol 12, n°4, 1 de junio de 2002 (2002-06-01) páginas PR4-29, XP009062695 ISSN: 1155-4339. Se trata de un procedimiento de deposición de platino sobre NTC por medio de la técnica de deposición CVD. Esta publicación, describe más particularmente las condiciones experimentales que permiten depositar el platino sobre los NTC por deposición CVD en lecho fluidizado. Estas condiciones imponen una presión baja, inferior a la presión atmosférica, y un tratamiento químico (con ácido) de los NTC para permitir la suspensión del platino sobre los NTC. Este procedimiento se aplica a la realización de soportes catalíticos.

30 En el documento D2, WO2007/088292 A (Comisariato de Energía Atómica), se describe un procedimiento de fabricación de un electrodo para un reactor electroquímico. En este procedimiento, el depósito del catalizador se realiza por DLI-MOCVD sobre los NTC. El catalizador es platino. El procedimiento en este caso, consiste en una pulverización de platino (vía líquida) en una capa de difusión realizada en carbono poroso constituido por los NTC colocados en un sustrato. Las posibles aplicaciones son las mismas que para D1.

35 En el documento D3 titulado "Microstructure and Thermal Characteristic of Si Coated Multiwalled Carbon Nanotubes" Y.H Wang, Y.N.Li, J.B Zang, H. Huang, Nanotechnology 17, 2000, pp.3817-3821, se describe un procedimiento de deposición de silicio sobre NTC. Este procedimiento es similar a la segunda propuesta descrita precedentemente. Sin embargo en este caso se utiliza como precursor del silano (SiH₄). Además, la deposición se hace por ciclos sucesivos de deposición. Son necesarios varios ciclos de vacío y de inyección de gas para permitir una deposición suficiente. Las temperaturas son del orden de 550°C y el vacío se lleva a 10⁻⁶ mBar. Un ciclo dura varias horas. Una producción en continuo no es factible con esta técnica. Los NTC necesitan un tratamiento térmico (a 550°C).

45 Es claro que todos los métodos descritos precedentemente son difícilmente transferibles a una producción en continuo, por consiguiente, ninguno permite la utilización de una real explotación industrial. En efecto, algunos métodos imponen condiciones restrictivas en particular en lo que concierne a la temperatura y la presión y/o presentan un carácter discontinuo o imponen una purificación de los NTC (tratamiento técnico).

50 En todos los casos, ningún procedimiento descrito permite proponer una solución industrial realmente explotable para la deposición sobre los NTC, de metales tales como estaño, aluminio, cobre, o metaloides, es decir semiconductores como silicio, boro o germanio. El procedimiento según la invención aporta una solución sin que sea necesario tratar los NTC, pudiendo los NTC estar en bruto, y con condiciones no restrictivas, es decir a una temperatura inferior a 1000°C y una presión que es la presión atmosférica.

La presente invención permite así atenuar los inconvenientes de las técnicas anteriores. La solución propuesta es un procedimiento de deposición de un metal o metaloide que puede ponerse bajo forma orgánica, sobre nanotubos de carbono (NTC) cuya utilización se hace en condiciones moderadas: una temperatura que no sobrepase los 1000°C y a presión atmosférica. No es en modo alguno necesario con el procedimiento propuesto purificar (tratar) los nanotubos, los NTC en bruto que pueden ser utilizados. Además, el procedimiento puede ser empleado en continuo. Aporta así una solución industrial a la fabricación de NTC recubiertos de una capa de protección por ejemplo de Si (silicio), de Ge (germanio) o B (boro) o incluso de Al (aluminio), de Cu (cobre) o de Sn (estaño); mejorando así las propiedades térmicas, conductoras, y mecánicas de los materiales que comprenden en su composición los dichos nanotubos. El procedimiento según la presente invención tiene aplicaciones tales como la fabricación de materiales bajo forma de matriz conductora o de cerámica compuesta para la aeronáutica, metalurgia o automoción, y circuitos integrados.

La presente invención tiene más particularmente por objeto un procedimiento de deposición de un metal o metaloide, sobre nanotubos de carbono (NTC), principalmente caracterizado porque comprende:

- la homogenización de un polvo de NTC en un reactor,
- la deposición sobre este polvo de NTC del dicho metal, escogido entre estaño, aluminio o cobre, o del dicho metaloide, escogido entre silicio, boro, germanio; por medio de una técnica de deposición en fase de vapor operada en el interior de un reactor a partir de un precursor formado de un alquilo de ese metal o metaloide; siendo realizado el depósito de fase de vapor en el reactor a presión atmosférica y a una temperatura inferior a 1000°C, siendo inyectado el precursor en el reactor, bajo forma de gas.

El precursor en estado líquido se transforma en fase de vapor por calentamiento y se inyecta bajo forma de gas o es transportado por medio de un gas de manera que sea inyectado bajo forma de gas.

En un ejemplo de realización que corresponde a una producción por lotes, se introduce en frío en el reactor una cantidad predeterminada de NTC en bruto, el gas se inyecta para formar el polvo homogéneo de NTC para ponerlo en lecho fluidizado de los NTC, el reactor es puesto en caliente a una temperatura predefinida inferior a 1000°C, cuando se alcanza la temperatura predefinida, el precursor se inyecta en el reactor y se descompone en la superficie de los NTC, y el reactor comprende una salida que permite recuperar los NTC recubiertos por la deposición.

Para obtener un funcionamiento industrial en continuo, el reactor utilizado comprende una entrada en continuo de los NTC en bruto y una salida de evacuación baja que permite así gracias a la gravedad recuperar los NTC recubiertos por la deposición a todo lo largo del funcionamiento, quedando en suspensión los NTC en formación en el reactor.

En el caso de la deposición de silicio (Si) se escoge preferiblemente como precursor el tetrametilsilano (TMS).

El gas que sirve para la inyección del TMS en vapor puede ser hidrógeno, el cual permite así diluir el TMS y evitar la formación de coque.

El gas que sirve para obtener la purga del lecho fluidizado puede ser un gas inerte o hidrógeno.

El procedimiento permite fabricar carburo de silicio nanoestructurado (SiC) en la superficie de los NTC.

El procedimiento se aplica en la fabricación de matrices metálicas o de cerámicas compuestas.

Un sistema de utilización del procedimiento se describe igualmente que comprende un reactor en el cual se opera la deposición en fase de vapor, el dicho reactor comprende una entrada para recibir los NTC en bruto, una entrada para la inyección de un gas, medios para obtener un lecho fluidizado de polvo de NTC bajo la inyección de gas, una entrada para recibir el precursor que permite obtener la deposición en fase de vapor, una salida de evacuación de los NTC recubiertos de la deposición obtenida por la deposición en fase de vapor, comprendiendo igualmente el dicho sistema medios de reglaje del caudal para la introducción del precursor en el reactor.

Estos medios comprenden un indicador volumétrico colocado en el circuito del precursor después de la transformación en fase de vapor de este último y un indicador volumétrico colocado en el circuito de gas de transporte y dilución del precursor.

Los NTC pueden ser provistos en cantidades dosificadas a partir de un recipiente de almacenamiento o en continuo a partir de un conducto de transporte.

El sistema puede igualmente comprender un dispositivo para transformar el precursor en fase de vapor y un regulador del caudal para inyectar el precursor bajo forma de vapor en el reactor con un flujo dado con el gas que permite diluir el dicho precursor y disminuir así las sobreconcentraciones de contacto (con el fin de evitar la formación de coque)

La invención se aplica a la fabricación de carburo de silicio nanoestructurado (SiC) en la superficie de los NTC.

La invención se aplica también a la fabricación de matrices metálicas o de cerámicas compuestas.

Otras particularidades y ventajas de la invención se evidenciarán claramente con la lectura de la descripción que se hace más adelante y que se da a título de ejemplo ilustrativo y no limitante con respecto a las figuras en las cuales:

- 5 - la figura 1 representa un esquema de un sistema de empleo de la invención;
- la figura 2 representa una gráfica que ilustra la evolución del contenido de ceniza para un depósito de Si en fase de vapor en los nanotubos en función de la relación TMS/NTC y el del NTC en bruto,
- la figura 3 representa una gráfica que ilustra la evolución del contenido en silicio y del rendimiento en función de la relación TMC/NTC para los diferentes ensayos,
- 10 - la figura 4 representa el espectro de rayos X de la muestra 401,
- la figura 5 representa el espectro de rayos X de la muestra 402,
- la figura 6 representa el espectro de rayos X de la muestra de referencia de los NTC en bruto,
- la figura 7 representa el espectro de rayos X de una muestra de SiC,
- la figura 8 representa la curva de comportamiento frente a la temperatura y bajo aire de los NTC en bruto,
- 15 - la figura 9 representa la curva de comportamiento frente a la temperatura y bajo aire de los NTC recubiertos de silicio,
- la figura 10 representa la curva de comportamiento frente a la temperatura y bajo aire de una muestra de SiC.

La descripción que viene a continuación se relaciona con un ejemplo de utilización práctica del procedimiento en el caso de un depósito de silicio (Si) por CVD utilizando como precursor tetrametilsilano (TMS). El depósito de Si sobre los NTC permite obtener el SiC nanoestructurado en la superficie de los NTC.

- 20 El TMC se inyecta en un reactor 10 en donde se descompone y el silicio proveniente de esta descomposición se deposita sobre los nanotubos.

El reactor es un reactor de lecho fluidizado de 5 cm de diámetro (2 pulgadas).

- 25 El TMS se introduce en un recipiente 20 con doble envoltura inerte por inspiración bajo vacío directamente en una botella 21 de TMS. El TMS se calienta por medio de un baño termostático 23 a una temperatura comprendida entre 50 y 65°C para una presión relativa de 1,6 Bar de manera que pueda ser introducido bajo forma de vapor en el reactor y que pueda regular su flujo. El polvo de NTC se coloca en el reactor 10 de lecho fluidizado por una entrada 11 colocada en lo alto del reactor 10. La entrada 11 puede ser alimentada por un recipiente de almacenamiento o por un conducto de transporte 40.

En el procedimiento, la temperatura del baño termostático es de 62°C, y el recipiente 20 es un recipiente inoxidable (1L).

- 30 Se pone a calentar el reactor a 850°C bajo barrido de gas inyectado por una entrada 13 situada bajo el reactor 10. En una primera fase que corresponde al periodo de calentamiento del reactor, el gas es un gas inerte, por ejemplo nitrógeno (N₂), luego en una segunda fase, cuando la temperatura interna del reactor alcanza unos 850°C, la llegada de nitrógeno se cierra, y el gas inyectado por la entrada 13 es entonces hidrógeno.

- 35 Cuando el reactor 10 ha alcanzado la temperatura deseada, el TMS en vapor se inyecta por una entrada 12 en el dicho reactor con un flujo controlado por medio de un medidor volumétrico másico 30. El TMS en vapor es generado en el reactor 10 por una ligera corriente de hidrógeno que utiliza el mismo circuito que el de TMS. El flujo de hidrógeno se controla mediante el medidor volumétrico 32.

El hidrógeno se mezcla al TMS con el fin de diluir el TMS y de impedir las sobreconcentraciones de contacto que evitan así el depósito de carbono.

- 40 El reactor se mantiene a una temperatura de 850°C durante todo el tiempo de inyección del TMS.

ES 2 368 117 T3

El TMS bajo forma de vapor calentado se descompone y el silicio se deposita sobre el polvo de los NTC. Los subproductos de la reacción se envían hacia el rodete 11 a la salida del reactor 10.

5 Sólo algunas válvulas se han representado a título de ejemplo en los circuitos que unen los diferentes elementos del sistema representado en la figura 1. Estas válvulas llevan las referencias 100 a 105 en esta figura y pueden ser controladas de manera clásica, manualmente o de manera automática por un autómata programado para este efecto (autómata no representado). Este mismo autómata igualmente puede ser programado para controlar de manera automática los dispositivos de reglaje del flujo TMS y del hidrógeno.

Se han realizado diferentes ensayos en las condiciones operativas resumidas en la tabla de abajo con el fin de mostrar la eficacia del procedimiento.

10 Para 20g de NTC inyectado en el reactor (altura del lecho de NTC en cm)

	Ensayo 1 (muestra 395)	Ensayo 2 (muestra 397)	Ensayo 3 (muestra 401)	Ensayo 4 (muestra 402)
Masa de NTC recuperada(g)	22	22,1	20.4	21.7
Altura del lecho (cm)	9,3	9,4	8.6	9.3
Masa de TMC inyectada(g)	43,9	19,6	19.3	47.5
Masa de silicio inyectada (g)	14	6,2	6.1	15.2
Flujo en TMS (1/h)	6,8	3.4	6.8	6.8
Flujo en hidrógeno (1/h)	200	200	200	200
Flujo en hidrógeno para inyección (1/h)	12	12	12	12
Temperatura del reactor (°C)	850	850	850	850
Temperatura del baño (°C)	62,2	62,7	62.7	62.7

Se puede ver en la tabla que cuando se inyecta una masa de 43.9 g de TMS $[(CH_3)_4-Si]$ se inyectan 14 g de Si, para 19,3 g de TMS se inyectan 6,1g de Si y para 47,5g de TMS se inyectan 15,2g de Si.

15 Se constata que para los diferentes ensayos realizados la masa de NTC recuperada es superior a la masa de los NTC inyectados. Se produce una deposición de Si sobre los NTC provenientes de la descomposición de TMS. Esta deposición evoluciona con la masa de TMS inyectada y su caudal.

Entre todas las moléculas orgánicas, se ha escogido el TMS pues es el mejor compromiso entre la volatilidad y la longitud de las cadenas carbonadas de los ligandos.

20 En el caso en el que el precursor utilizado fuera silano o disilano, la descomposición puede hacerse a una temperatura de 400°C, y para el TMS la descomposición se hace a 650°C.

La puesta en evidencia del silicio en la deposición se ha confirmado por diferentes medidas:

1) Medidas del contenido de ceniza.

Estas medidas permiten, como se ve en las figuras 2 y 3, mostrar que se obtiene carburo de silicio y por consiguiente que ha tenido lugar deposición de silicio.

5 La figura 2 muestra el contenido de ceniza en función de la relación TMS/NTC para una muestra de NTC en bruto comparativamente con la evolución de ese contenido para una muestra sobre la cual se procede con una deposición por CVD de silicio según la invención.

La figura 3 muestra la evolución del contenido de Si y los rendimientos obtenidos según los diferentes ensayos:

muestra 397, TMS/NTC: 0,75; contenido de ceniza: 37,81

muestra 395, TMS/NTC: 0,94; contenido de ceniza: 37,41

10 muestra 492, TMS/NTC: 1,86; contenido de ceniza: 62,26

muestra 401, TMS/NTC: 2,18; contenido de ceniza: 72,4.

El contenido de Si aumenta del 15% a más del 35% cuando se doblan las cantidades de TMS.

Las condiciones de medida son las siguientes:

Los contenidos de ceniza se realizan a 800°C durante una hora.

15 Para la muestra de nanotubos en bruto tomada como referencia en la figura 2, el contenido de ceniza equivale a 8,7%

Se constata que con el procedimiento de deposición empleado, los contenidos de ceniza varían casi linealmente con la evolución de la relación TMS inyectado/NTC. Se obtiene un contenido de ceniza superior a 70% en el caso de la relación 2,19 es decir para la muestra 401. Se confirma la presencia de SiC.

2) Análisis por rayos X:

20 Los diferentes espectros obtenidos se representan en las figuras 4 a 7.

Todas las muestras provenientes de los ensayos 1 a 4 se pasaron por rayos X. Se compararon los espectros de los productos de referencia, es decir la muestra de nanotubos en bruto (figura 6) y el carburo de silicio SiC (figura 7).

La figura 4 representa el espectro de la muestra -401 con una relación TMS/NTC=0.95 y la figura 5 representa el espectro de la muestra -402 con una relación TMS/NTC=2.19.

25 La figura 6 ilustra el espectro de la muestra de NTC en bruto de referencia y pone en evidencia las líneas de grafito que se encuentran en las figuras 4 y 5. La figura 7 ilustra el espectro de la muestra de SiC.

El SiC de referencia, figura 7, es un producto en polvo de 2mm que se ha triturado para el análisis con rayos X, comercializado por la sociedad VWR Prolabo.

30 Se ven muy claramente las líneas finas en el espectro del SiC, figura 7, y se identifican netamente las líneas del SiC en la muestra con una relación igual a 2,19 representada en la figura 5.

En lo concerniente a la muestra con la relación igual a 0,05, las líneas del SiC están presentes pero menos evidentes.

En las dos muestras figura 4 y figura 5, las líneas SiC son menos finas que para la muestra de referencia. La organización del cristal es por lo tanto menos perfecta.

35 En las dos muestras ilustradas por las figuras 4 y 5, se encuentran igualmente las líneas de carbono grafito características de los nanotubos de carbono. Su estructura parece por lo tanto estar conservada.

Las mediciones de rayos X muestran que:

El carburo de silicio ha sido depositado adecuadamente en los nanotubos.

Los picos son más marcados para grandes cantidades de TMS inyectado.

Para determinar con más precisión la naturaleza química de la deposición en la superficie, la deposición ha utilizado una suspensión vía el ESCA ((Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) o XPS (X Ray Photoelectron Spectroscopy).

- 5 Claramente se ha demostrado que el procedimiento de deposición por CVD en lecho fluidizado puesto a punto permite realizar una deposición de silicio en una cantidad importante (hasta 40% en los ensayos). Además, los rendimientos obtenidos sobrepasan el 60%.

La deposición está constituida de SiC (carburo de silicio) y de una capa de óxido bajo forma SiOxCy. Además, la relación SiC/SiOxCy aumenta con la relación precursor inyectado/NTC lo que confirma los resultados de los análisis de rayos X.

- 10 La deposición se hace bajo forma de Si y el carbono de SiC proviene de las paredes de los nanotubos. El hidrógeno utilizado para impedir la deposición de carbono ha desempeñado plenamente su papel y ninguna deposición de carbono se ha detectado.

Además los análisis con el microscopio electrónico muestran que la deposición realizada es homogénea entre los ovillos y al interior incluso de un ovillo.

- 15 El depositante ha examinado igualmente el comportamiento en frente de la temperatura y bajo aire de los NTC recubiertos de silicio según el procedimiento.

Las Condiciones de operación han sido las siguientes:

Rampa de temperatura: 5°C/min hasta 900°C

Muestra examinada (395) proveniente del primer ensayo.

- 20 Las figuras 8, 9 representan respectivamente las variaciones de la masa en el tiempo, de la muestra de NTC en bruto tomada como referencia y la muestra examinada 395 (ensayo 1) en función de las variaciones de la temperatura. Las condiciones de operación son la aplicación de una rampa de temperatura de 5°C/min hasta 900°C bajo aire como se ilustra a la derecha en las figuras 8 y 9. La figura 9 representa la variación de la masa del SiC en el tiempo en función de la variación de la temperatura.

- 25 La descomposición de los NTC se desfasó a 640°C contra 538°C para los NTC en bruto (muestra de referencia) lo que representa una mejora del 20%.

La masa de la muestra 395 proveniente del primer ensayo aumenta desde 290°C y sobre todo después de 700°C lo que corresponde a la oxidación de la deposición.

- 30 Por comparación, el termograma del SiC representado en la figura 10, muestra un ligero aumento de la masa del orden de 0,4% antes de 550°C. A continuación la masa baja drásticamente antes de estabilizarse a 99.7% de su masa inicial a una temperatura de 817°C.

La ganancia de peso al inicio puede ser imputable a la formación de SiO₂ a partir del SiOxCy que se encuentra en la superficie. El SiC no se descompone.

- 35 Si se regresa a la muestra examinada, la ganancia de peso desde 290°C proviene de la oxidación del SiOxCy (formación en la superficie de SiO₂).

Finalmente el aumento de peso a alta temperatura puede explicarse por la oxidación de SiC.

La resistencia a la temperatura para la muestra examinada se mejora en cerca de 20% y la descomposición en temperatura se incrementa como se puede ver en las figuras 8 y 9.

- 40 La tabla más abajo permite ilustrar otro ejemplo de una deposición de Si sobre NTC en las condiciones de la presente invención, otros ejemplos de deposición sobre NTC con semiconductores como boro o germanio y de deposición sobre NTC con metales como aluminio, cobre y estaño; los precursores escogidos, y las condiciones de temperatura y de presión.

ES 2 368 117 T3

Metales/semiconductores	Precursor	Temperatura °C	presión
Si	TMS	650<T<1000	atmosférica
B	Trimetil boro(tetrametil boro) trietilboro(tetraetil boro)	650<T<1000	atmosférica
Ge	Dietilgermano(dietilgermanio)tetrametilgermano(tetrametilgermanium		atmosférica
A1 (Tfusión=660°)	Tetrametil aluminio	300<T<750	atmosférica
Cu	Cu(II) acetilacetato Cu(I)hexafluoroacetilacetato 2-metil-1-hexeno-3-ino	300<T<750	atmosférica
Sn (Tfusión=231°)	Tetrametil estaño(tetrametil estaño)	400<T<750	atmosférica

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de deposición de un metal o metaloide sobre nanotubos de carbono (NTC) caracterizado porque comprende:

5 -la homogenización de un polvo de NTC en un reactor,

-la deposición sobre este polvo homogéneo de NTC del dicho metal, escogido entre estaño, aluminio o cobre, o del dicho metaloide, escogido entre silicio, boro y germanio; por medio de una técnica de deposición en fase de vapor operada en el interior de un reactor a partir de un precursor formado de un alquilo de ese metal o metaloide; la deposición en fase de vapor se realiza en el reactor a la presión atmosférica y a una temperatura inferior a 1000°C, estando el precursor inyectado en el reactor, bajo forma de gas.

2. Procedimiento de deposición según la reivindicación 1, caracterizado porque la formación de un polvo homogéneo NTC se obtiene por la colocación en un lecho fluidizado de los NTC en un reactor inyectando un gas en ese reactor.

3. Procedimiento de deposición según la reivindicación 2, caracterizado porque el precursor en el estado líquido se transforma en fase de vapor por calentamiento y se inyecta bajo forma de gas o transportado por medio de un gas de manera que sea inyectado bajo forma de gas.

4. Procedimiento de deposición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los NTC son introducidos en frío en el reactor, el gas se inyecta y barre los NTC colocándolos en lecho fluidizado y formando así un polvo homogéneo, el reactor se coloca en caliente a una temperatura predefinida inferior a 1000°C, y cuando la temperatura predefinida se alcanza, el precursor se inyecta en el reactor y se descompone en la superficie de NTC.

5. Procedimiento de deposición según la reivindicación 4, caracterizado porque el barrido se efectúa con un gas inerte y luego, cuando se alcanza la temperatura predefinida, el barrido con el gas inerte se detiene y se inyecta un segundo gas siendo este gas hidrógeno.

6. Procedimiento de deposición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los NTC se introducen en el reactor en cantidad dosificada para una fabricación en lote o en continuo para una fabricación continua.

7. Procedimiento de deposición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque consiste en una deposición de silicio y porque el precursor es el tetrametilsilano (TMS).

8. Procedimiento de deposición según la reivindicación 7, caracterizado porque el tetrametilsilano (TMS) bajo forma de vapor, es arrastrado por una corriente de hidrógeno con el fin de diluirlo.

9. Procedimiento de deposición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la deposición es:

- de boro, el precursor es tetrametil boro o trietil boro;
- de germanio, el precursor es dietilgermanio o tetrametilgermanio;
- de aluminio, el precursor es trimetil aluminio
- de cobre el precursor es acetilacetato de Cu (II) o 2-metil-1-hexeno-3-ino hexafluoroacetilacetato de Cu(I);
- de estaño, el precursor es tetrametil estaño.

10. Aplicación del procedimiento según la reivindicación 7, para la fabricación de carburo de silicio nanoestructurado (SiC) en la superficie de los NTC.

11. Aplicación del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de matrices metálicas o de cerámicas compuestas.

5

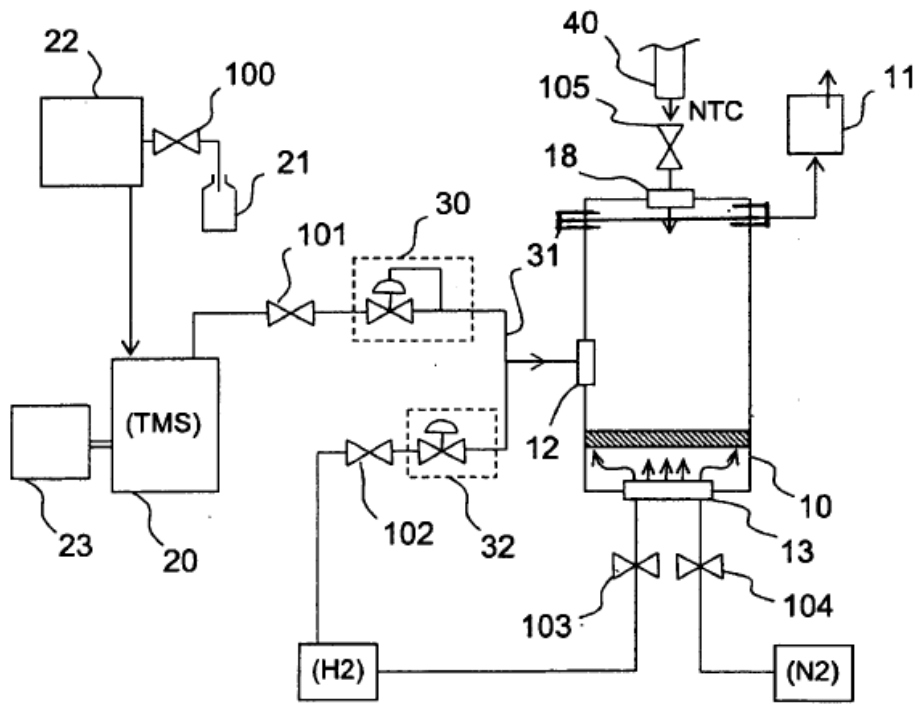


FIG.1

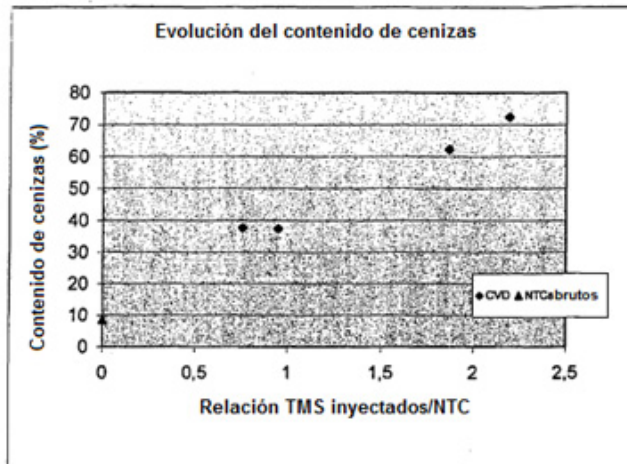


FIGURA 2

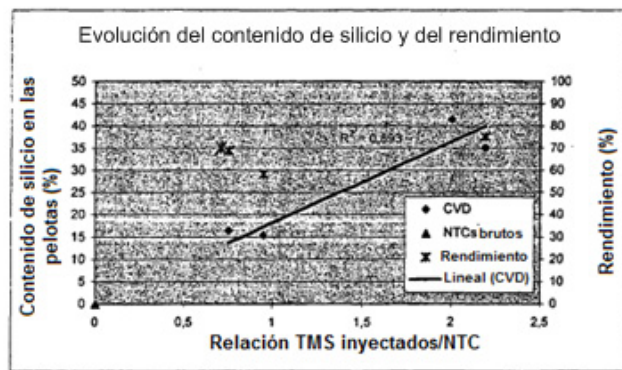
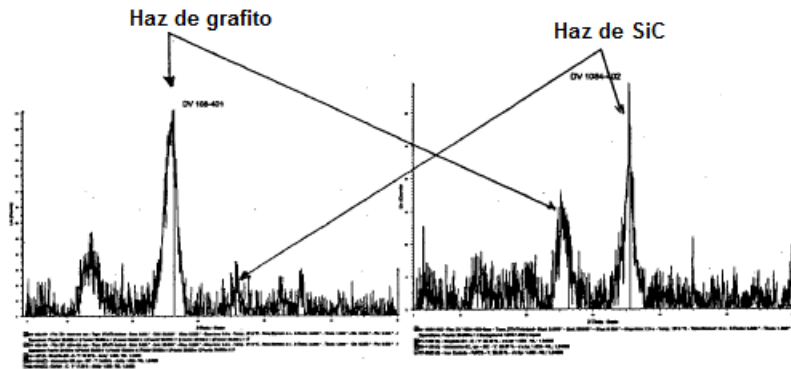


FIGURA 3

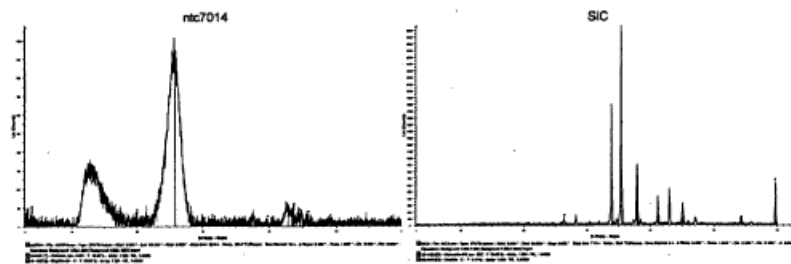


401 (relac. de TMS/NTC=0,95)

402 (relac. TMS/NTC=2.19)

FIGURA 4

FIGURA 5



Muestra de NTC brutos

Muestra de SiC

FIGURA 6

FIGURA 7

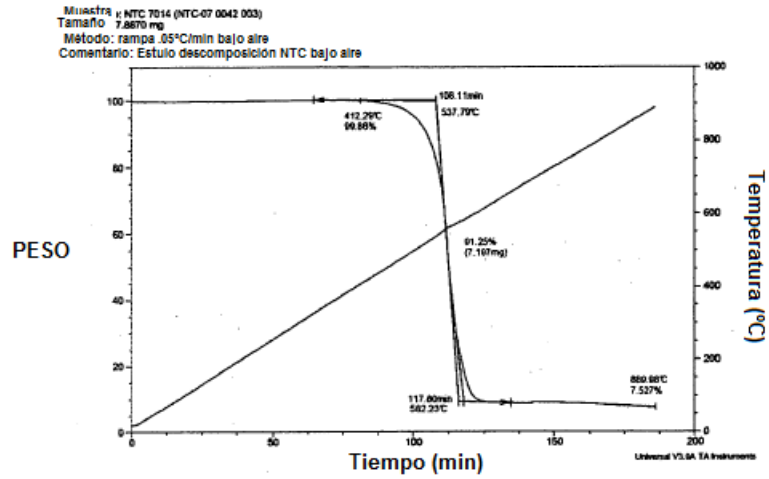


FIGURA 8

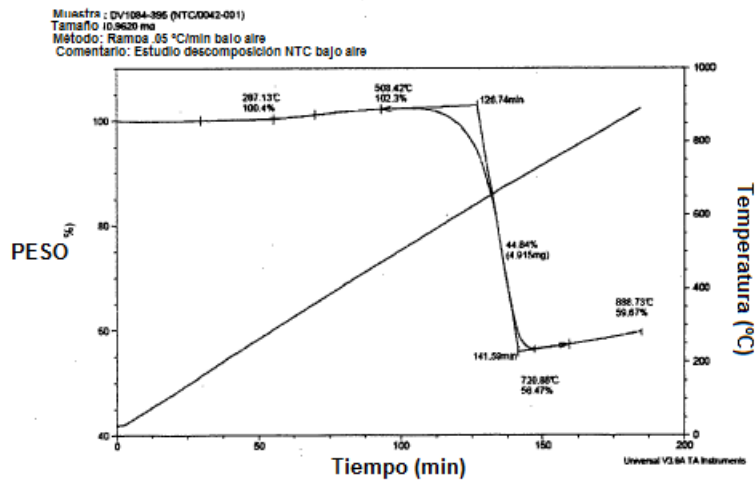


FIGURA 9

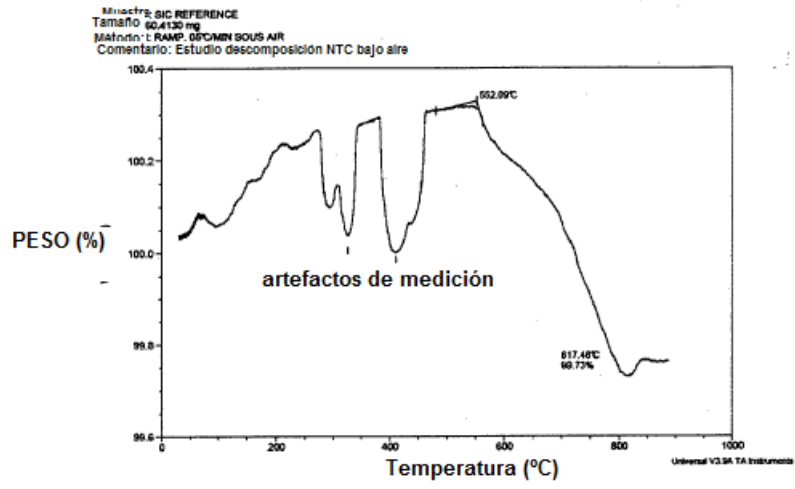


FIGURA 10