

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 921**

51 Int. Cl.:

**B32B 9/00** (2006.01)

**D06M 11/74** (2006.01)

**C01B 31/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2010 E 10749129 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2403714**

54 Título: **Sistema para el tratamiento de la superficie y revestimiento de barrera de fibras para el crecimiento de CNT in situ**

30 Prioridad:

**03.03.2009 US 157096 P**

**29.05.2009 US 182153 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.06.2014**

73 Titular/es:

**APPLIED NANOSTRUCTURED SOLUTIONS, LLC  
(100.0%)**

**2323 Eastern Boulevard  
Baltimore, MD 21220, US**

72 Inventor/es:

**MALECKI, HARRY, C.;  
ALBERDING, MARK, R.;  
MALET, BRANDON, K. y  
SHAH, TUSHAR, K.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 467 921 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

Sistema para el tratamiento de la superficie y revestimiento de barrera de fibras para el crecimiento de CNT in situ

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al crecimiento de nanotubo de carbono (CNT), más específicamente al crecimiento de CNT sobre los sustratos de fibra.

Antecedentes de la invención

10 En un compuesto a base de fibras, las fibras actúan como un agente de refuerzo, mientras que un material de matriz localiza las fibras y, en algunos casos, controla su orientación. El material de matriz también sirve como un medio de transferencia de carga entre las fibras dentro del compuesto. Debido a sus propiedades mecánicas excepcionales, los nanotubos de carbono (CNTs) han sido utilizados para reforzar otros materiales del compuesto de fibra. Sin embargo, la incorporación y la alineación de CNTs en las fibras y/o en los compuestos han sido problemáticas. Los métodos actuales de crecimiento de nanotubos de carbono en las fibras resultan en nanotubos de carbono enredados y no-alineados con porcentaje de peso bajo/concentración de nanotubos de carbono. Además, algunos sustratos a base de fibras son sensibles a las temperaturas a las cuales se cultivan los CNTs. Esta sensibilidad a la temperatura puede manifestarse como una inestabilidad inherente del material de fibra a temperaturas de crecimiento de CNT. La sensibilidad a la temperatura en el proceso de crecimiento de CNT también puede ser el resultado de sinterización del catalizador de nanopartículas de CNT debido a la movilidad de las nanopartículas sobre la superficie de la fibra. Los métodos mejorados de crecimiento in situ de nanotubos de carbono sobre diferentes sustratos a base de fibra serían útiles en la producción de materiales compuestos de mayor resistencia, así como en otras aplicaciones mecánicas, térmicas, y eléctricas. La presente invención satisface esta necesidad y provee también las ventajas relacionadas.

WO-A-2008 85634 revela un sistema de síntesis de nanotubos de carbono sobre las fibras.

Resumen de la invención

25 En algunos aspectos, las modalidades reveladas en este documento se refieren a un sistema de síntesis de nanotubos de carbono (CNT), sobre un material de fibra que incluye un sistema de tratamiento de superficie adaptado para modificar la superficie del material de fibra para recibir un revestimiento de barrera bajo la cual los nanotubos de carbono van a ser cultivados, un sistema de aplicación de revestimiento de barrera aguas abajo del sistema de tratamiento de superficie adaptado para aplicar el revestimiento de barrera a la superficie del material de fibra tratado, y un sistema de curado aguas abajo del sistema de aplicación del revestimiento de barrera del revestimiento de barrera para curar parcialmente el revestimiento de barrera aplicado para mejorar la recepción de nanopartículas del catalizador del crecimiento de CNT.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1 muestra un diagrama esquemático de un sistema de preparación de un sustrato de crecimiento in situ de nanotubos de carbono, de acuerdo con una modalidad de la invención.

35 Figura 2 muestra un diagrama esquemático de un sistema de preparación de una estopa de fibras para el crecimiento in situ de nanotubos de carbono, de acuerdo con una modalidad de la invención.

Figura 3 muestra un flujo del proceso para el tratamiento de una superficie de la fibra para promover la adherencia con un revestimiento de barrera y para la aplicación de un revestimiento de barrera y partículas del catalizador, de acuerdo con un aspecto de la invención.

40 Figura 4 muestra un diagrama esquemático de una modalidad de un sistema de tratamiento con plasma frío.

Figura 5 muestra un diagrama esquemático de una modalidad de un sistema de tratamiento de superficie húmeda.

Figura 6 muestra un diagrama esquemático de una modalidad de un sistema de aplicación por pulverización del revestimiento de barrera.

45 Figura 7 muestra un diagrama esquemático de un sistema de preparación de una estopa de fibra de crecimiento in situ de nanotubos de carbono, de acuerdo con otra modalidad de la invención.

Figura 8 muestra un flujo del proceso para el tratamiento de una superficie de la fibra para promover la adhesión con un revestimiento de barrera y para la aplicación de partículas de catalizador y un revestimiento de barrera, de acuerdo con otro aspecto de la invención.

5 Figura 9 muestra una vista de una sección transversal de un sustrato tratado por el sistema de la Figura 7, de acuerdo con una modalidad de la invención.

Figura 10 muestra una vista de una sección transversal de un sustrato tratado por el sistema de la Figura 2, de acuerdo con otra modalidad de la invención.

Figura 11 muestra las nanopartículas incrustadas en un revestimiento de barrera dispuestas de conformación sobre un sustrato.

10 Figura 12 muestra las nanopartículas incrustadas en un revestimiento de barrera y en contacto superficial con un sustrato.

Figura 13 muestra ejemplos de crecimiento de nanotubos de carbono sobre las nanopartículas incrustadas mostradas en la Figura 11.

15 Figura 14 muestra un sistema para producir un compuesto de fibra de cerámica de alta temperatura con mejoradas características del control de la firma.

Figura 15 muestra un sistema para producir los CNTs en fibra de carbono.

#### Descripción detallada

20 La presente invención se dirige, en parte, a los métodos para el crecimiento de nanotubos de carbono en materiales de fibra, incluyendo materiales de fibra que de otro modo pueden ser incompatibles con las duras condiciones asociadas con el crecimiento de CNT, tales como temperaturas elevadas. Los métodos de la invención utilizan un revestimiento de barrera para reducir o evitar la sinterización de las nanopartículas y/o para proteger los materiales de fibra sensibles a la temperatura a partir de las temperaturas elevadas asociadas con el crecimiento de CNT. Los métodos de la presente invención producen un material de fibra infundida con CNT, que se puede incorporar en la fabricación del compuesto para proveer productos compuestos con nanotubos de carbono en porcentajes en peso que exceden a los logrados utilizando CNTs sueltos, CNTs en andamios, incluyendo otras fibras infundidas con CNT que muestran densidades más bajas de CNT y/o carecen de control sobre la orientación de CNT. Por lo tanto, los métodos de la presente invención proveen condiciones para el crecimiento de nanotubos de carbono alineados de forma sustancial perpendicularmente al eje de la fibra.

30 Los métodos de la presente invención también evitan el envenenamiento de los catalizadores de nanopartículas de CNT. Las nanopartículas del catalizador pueden reaccionar a temperaturas altas de crecimiento, con las superficies de ciertas composiciones de material de fibra. Por ejemplo, un material de fibra fabricado de carbono o una composición orgánica puede envenenar las nanopartículas del catalizador reduciendo el crecimiento de CNT. Sin estar ligado por la teoría, se ha indicado que tal interacción del sustrato-nanopartícula resulta en la sobrealimentación de la nanopartícula del catalizador con radicales de carbono. Además, la difusión del carbono de la superficie a partir de un carbono o una fibra orgánica en las nanopartículas del catalizador antes de que la nucleación del nanotubo de carbono pueda inhibir el crecimiento de CNT. En algunas modalidades, los métodos empleados en este documento evitan o reducen la interacción de las nanopartículas del catalizador con la superficie del material de fibra, permitiendo así el crecimiento de nanotubo de carbono sobre el material de fibra con mayor rendimiento, así como una alineación mejorada de los nanotubos de carbono sobre la fibra.

40 Los métodos de la presente invención también reducen la sinterización de las nanopartículas sobre la superficie del material de fibra. Cuando se calienta un material de fibra cargado con catalizador de nanopartícula de CNT, las nanopartículas del catalizador pueden difundirse en la superficie del material de fibra. Dependiendo de la composición exacta de la fibra, la movilidad de la superficie de la nanopartícula puede conducir a cantidades indeseables de sinterización de las nanopartículas que conducen al reducido crecimiento de CNT. Esta interacción de la nanopartícula con la nanopartícula, se reduce mediante el empleo de los revestimientos de barrera de la presente invención.

50 En algunas modalidades, el revestimiento de barrera empleado en los métodos de la presente invención se aplica a las fibras en una forma líquida y se curan posteriormente. Los catalizadores de nanopartículas de CNT pueden estar dispuestos sobre la fibra de forma sustancial simultáneamente con el revestimiento de barrera, incluyendo que tiene el catalizador mezclado con la forma líquida de revestimiento de barrera. En algunas modalidades, el catalizador se puede aplicar a la fibra después de que se aplica el revestimiento de barrera. En tales modalidades, el revestimiento

de barrera puede ser de forma opcional curado parcialmente antes de la deposición del catalizador de nanopartícula de CNT.

Mediante la aplicación del revestimiento de barrera en forma líquida, el espesor del revestimiento se puede controlar fácilmente y las nanopartículas se pueden empacar densamente sin ningún efecto de plantilla, como se explica más adelante. Una vez que el revestimiento de barrera y los catalizadores de nanopartículas se han aplicado al material de fibra, el revestimiento de barrera se puede curar completamente "bloqueo" en lugar de las nanopartículas. El material de fibra cargado con el catalizador está listo para la síntesis de nanotubos de carbono en este punto. Esta configuración del material de fibra, revestimiento de barrera, y catalizador de nanopartícula de CNT provee una o más de las siguientes características: 1) reducción o prevención de la sinterización de las nanopartículas; 2) protección del material de fibra por el revestimiento de barrera aislado térmicamente; 3) reducción o prevención de la interacción nanopartícula-sustrato.

Como se utiliza en este documento, el término "depósito de conformación", cuando se utiliza en referencia a la aplicación de un revestimiento de barrera a un sustrato, se refiere a un proceso en el cual el revestimiento de barrera se deposita sobre, y en contacto superficial con un sustrato, independientemente de la geometría del sustrato. La deposición de conformación de un revestimiento de barrera sobre un sustrato al cual las nanopartículas ya han sido depositadas no interfiere con la exposición de al menos una porción de la superficie de la nanopartícula cuando se desea. En tales modalidades, el revestimiento de barrera se puede formular para llenar los vacíos entre las nanopartículas sin encapsular completamente de las nanopartículas. Esto se puede lograr, mediante la alteración de la concentración y/o la viscosidad de la forma líquida del revestimiento de barrera.

Como se utiliza en este documento, el término "revestimiento de barrera" se refiere a cualquier revestimiento utilizado para reducir o evitar las interacciones de nanopartícula-con-nanopartícula indeseables tales como sinterización y aglomeración sobre una superficie de sustrato. El término también incluye los revestimientos utilizados para reducir o evitar interacciones de nanopartícula con sustrato indeseables. Los "revestimientos de barrera" además se pueden seleccionar para la adherencia a sustratos particulares y/o para proteger un sustrato de un ambiente reactivo, que se utiliza en una reacción en la cual se emplea una nanopartícula como un catalizador, material de siembra, o reactante. Los revestimientos de barrera de la invención son aisladores térmicos que se pueden aplicar a un sustrato en forma líquida, tales como geles, suspensiones, dispersiones. Al proporcionar el revestimiento de barrera en una forma líquida, posteriormente este puede ser curado parcial o completamente. El proceso de curado generalmente implica la aplicación de calor. Los ejemplos de revestimientos de barrera incluyen, por ejemplo, vidrio de spin-on o alúmina.

Como se utiliza en este documento, el término "aglomeración" se refiere a cualquier proceso en el cual las nanopartículas dispuestas sobre un sustrato se fusionan juntas. Las condiciones para la aglomeración pueden incluir el calentamiento a un punto de fusión de toda la nanopartícula o una porción de la nanopartícula, tal como su superficie. Además, la aglomeración se refiere a las condiciones que aceleran la difusión superficial de las nanopartículas sobre el sustrato, que incluye el calentamiento. Con respecto a las últimas condiciones, el término "aglomeración" se puede utilizar de forma intercambiable con el término "sinterización".

Como se utiliza en este documento, el término "nanopartícula" o NP (plural NPs), o sus equivalentes gramaticales, se refiere a partículas de tamaño entre aproximadamente 0.1 a aproximadamente 100 nanómetros de diámetro equivalente esférico, aunque las NPs no necesitan ser de forma esférica. Tales materiales nanoestructurados abarcan cualquier geometría que carece de una relación de aspecto grande con respecto a todas las dimensiones.

Como se utiliza en este documento, el término "diámetro efectivo" se refiere al diámetro medio de las nanopartículas de nanopartículas más o menos esféricas.

Como se utiliza en este documento, el término "incrustación", cuando se utiliza en referencia a las nanopartículas en revestimientos de barrera, se refiere al proceso de encerrar las nanopartículas con la forma líquida del revestimiento de barrera a cualquier profundidad, incluyendo en la superficie de contacto con un sustrato, y/o encapsular completamente la nanopartícula. La "incorporación" de las nanopartículas de la invención en el revestimiento de barrera y curar el revestimiento de barrera pueden bloquear mecánicamente las partículas en lugar de evitar su migración y posterior aglomeración. La "incorporación" de las nanopartículas en el revestimiento de barrera puede incluir la colocación de las partículas en el revestimiento de barrera a una profundidad que las nanopartículas también estén en contacto con la superficie sobre el sustrato en el cual se deposita el revestimiento de barrera, mientras que todavía mantiene una superficie expuesta de la nanopartícula. Las nanopartículas también pueden ser "incrustadas" en el revestimiento de barrera por medio de la aplicación del revestimiento de barrera después de colocar las nanopartículas sobre un sustrato. Las nanopartículas también pueden ser incrustadas en el revestimiento de barrera por la aplicación simultánea del revestimiento de barrera y las nanopartículas.

Como se utiliza en este documento, el término "nanotubo de carbono" o "CNT" se refiere a cualquiera de un número de alótropos formados cilíndricamente de carbono de la familia de fullereno incluyendo nanotubos de carbono de una sola pared (SWNTs), nanotubos de carbono de una pared doble (DWNTs), nanotubos de carbono de pared

múltiple (MWNTs). Los CNTs pueden ser limitados por una estructura como fullereno o abierto. Las CNTs incluyen aquellos que encapsulan otros materiales.

Como se utiliza en este documento, el término "metal de transición" se refiere a cualquier elemento o aleación de elementos en el bloque-d de la tabla periódica. El término "metal de transición" también incluye las formas de sal del elemento base de metal de transición tal como óxidos, carburos, nitruros, acetatos.

Como se utiliza en este documento, el término "sustrato" se refiere a cualquier material, la superficie de la cual puede ser modificada por el crecimiento de nanotubos de carbono empleando los métodos revelados en este documento. Los sustratos de ejemplos incluyen materiales de fibra, tales como cintas, hilos, estopas, mechas, cordones, y estructuras ordenadas superiores tales como cordones, telas, estructuras tejidas 3D y no-tejidas, esterillas. Los sustratos también incluyen superficies de hoja plana tales como obleas de silicio, láminas de grafito, láminas de plástico de alta temperatura.

En algunas modalidades, la presente invención provee un sistema de síntesis de nanotubos de carbono (CNT) sobre un material de fibra que incluye 1) un sistema de tratamiento de superficie adaptado para modificar la superficie del material de fibra para recibir un revestimiento de barrera bajo la cual los nanotubos de carbono van a ser desarrollados; 2) un sistema de aplicación del revestimiento de barrera aguas abajo del sistema de tratamiento de superficie adaptado para aplicar el revestimiento de barrera a la superficie del material de fibra tratado; y 3) un sistema de curado aguas abajo de revestimiento de barrera del sistema de aplicación del revestimiento de barrera para curar parcialmente el revestimiento de barrera aplicado para mejorar la recepción de nanopartículas del catalizador del crecimiento de CNT.

El sistema para la síntesis de CNT de materiales de fibra también incluye un sistema de aplicación del catalizador para depositar las nanopartículas del catalizador del crecimiento de CNT. Las nanopartículas del catalizador pueden ser de cualquier metal de transición del bloque-d en algunas modalidades. En algunas modalidades, las nanopartículas del catalizador del crecimiento de CNT incluyen hierro, óxidos de hierro, y mezclas de estos.

El sistema de aplicación del catalizador y el sistema de aplicación del revestimiento de barrera se puede configurar de varias maneras. En algunas modalidades, los dos sistemas se configuran para la deposición simultánea de nanopartículas del catalizador y el revestimiento de barrera. En tales modalidades, el revestimiento de barrera, suministrado como un líquido para la inmersión o aplicación por pulverización, se puede mezclar con nanopartículas del catalizador. En otras modalidades, los dos pueden ser suministrados de forma sustancial simultáneamente mediante dos diferentes aplicadores por aspersion.

En algunas modalidades, el sistema de aplicación del catalizador está aguas arriba del sistema de revestimiento de barrera. En tales modalidades, el catalizador se puede aplicar al material de fibra después del tratamiento con plasma. Sin estar ligado a la teoría, las nanopartículas del catalizador se puede depositar en los pozos o fosos de nanoescala creados por el proceso de "rugosidad", como se explica en este documento más adelante. En esta configuración, el revestimiento de barrera se aplica al material de fibra cargado con el catalizador y luego el material de fibra con revestimiento de barrera se cura parcialmente. Se ha indicado que después del curado parcial, las nanopartículas son capaces de la redistribución y puede surgir al menos una porción de su área superficial para que esté disponible para la síntesis de CNT aguas abajo.

En incluso otra configuración, el sistema de aplicación del catalizador está aguas abajo del sistema de revestimiento de barrera. En tales modalidades, el catalizador se puede aplicar después de curar parcialmente el revestimiento de barrera. El revestimiento de barrera curado parcialmente provee una superficie "pegajosa" como un revestimiento de conformación para capturar las nanopartículas depositadas y puede permitir que la partícula que se va a incrustar en un grado deseable.

El sistema para la síntesis de CNT de la invención además incluye un sistema de crecimiento de CNT, que incluye una cámara de crecimiento de CNT equipada con un suministro de materia prima de carbono para el crecimiento de nanotubos de carbono de deposición química de vapor (CVD)- o CVD- mejorado por plasma. La cámara de crecimiento de CNT puede ser una cámara de cavidad pequeña para el uso eficiente de especies de carbono reactivo utilizadas en el crecimiento de CNT. La materia prima de carbono puede ser de cualquier tipo empleado en la técnica, incluyendo por ejemplo, hidrocarburos, CO, gas de síntesis, metanol, acetileno, etileno.

Los sistemas de la presente invención se pueden configurar para la síntesis continua de nanotubos de carbono sobre el material de fibra. Por lo tanto, un material de fibra provisto en las longitudes enrollables sobre un carrete o mandril se puede impartir con un sistema de distribución aguas arriba del sistema de tratamiento de superficie y, después de la síntesis de CNT, el material de fibra se puede volver a enrollar aguas abajo del sistema de crecimiento de CNT. En algunas modalidades, el material de fibra que sale del sistema de crecimiento de CNT se puede tratar en el baño de resina antes de volverse a enrollar.

Haciendo ahora referencia a la Figura 1, se ilustra un diagrama esquemático de un sistema **100** para el tratamiento de la superficie de un material de fibra, de acuerdo con una modalidad ejemplar de la invención. En la modalidad ilustrada, el sistema 100 incluye un sistema de tratamiento de superficie **110**, un sistema de revestimiento de barrera **120**, y un sistema de revestimiento de barrera de curado **130**. Un controlador **190** en comunicación con los sistemas **110**, **120** y **130** funciona para monitorear y/o controlar los diversos parámetros del sistema y los procesos de preparación del material de fibra para el crecimiento de nanotubo de carbono sobre su superficie.

El sistema de tratamiento de superficie **110** recibe un material de fibra a partir de una fuente de sustrato aguas arriba (no se muestra). En una configuración, el sistema de tratamiento de superficie **110** recibe una fibra de carbono, por ejemplo, aunque se puede utilizar cualquier tipo de fibra tal como fibra de metal, fibra orgánica, tal como una aramida, fibra de cerámica, o fibra de vidrio. En esta modalidad ejemplar, la velocidad de alimentación de la fibra de carbono a partir de la fuente se controla por el controlador **190**. El sistema de tratamiento de la superficie **110** se adapta para alterar la química de la superficie de la fibra para mejorar al menos una de las propiedades de humectación y de adherencia de la superficie del material de fibra. La mejora en las propiedades de humectación y de adherencia de la superficie del material de fibra hace la superficie de la fibra más receptiva y retentiva de un revestimiento de barrera.

En una modalidad ejemplar, el tratamiento de la superficie de la superficie de la fibra en el sistema de tratamiento de superficie **110** incluye el tratamiento con plasma frío de la fibra. Haciendo ahora referencia a la Figura 4, en una configuración, el sistema de tratamiento de superficie **110** toma la forma de un sistema de tratamiento con plasma basado en la descarga de corona **400**. Sólo a modo de ejemplo, la fibra **430** pasa a una velocidad dada a través del sistema **400** recinto de tratamiento con plasma (por ejemplo, aproximadamente cuatro (4) pies/min (aproximadamente 1.2 m/min)). La fibra **430** que pasa a través del recinto **400** del sistema, se expone a una mezcla de un gas primario y un gas secundario. La velocidad de alimentación de la mezcla de gases al sistema y otras variables se pueden controlar mediante el controlador **190**. La función del gas primario es encender o crear un plasma cuando se somete a la descarga de corona. Como se conoce en la técnica, una descarga de corona es una descarga eléctrica resultante de una ionización de un líquido que rodea un conductor, a través del cual una corriente eléctrica fluye, creando un gradiente potencial superior a un cierto valor umbral. El gas primario se ioniza para crear un plasma cuando una corriente eléctrica fluye a través de un conductor inmerso en la mezcla de gases. La función del gas secundario es reaccionar con la superficie de la fibra para mejorar al menos una de las propiedades de humectación y de adherencia de la superficie de la fibra. Sin estar ligado a la teoría, el tratamiento con plasma provee una Superficie "rugosa" que crea características de nano-escala, tales como valle en la superficie del material de fibra. El plasma también puede crear grupo funcional manejables que pueden mejorar la unión entre el material de fibra y el revestimiento de barrera. La fibra **430** se somete al flujo de "agotamiento" del plasma **420** a partir de los cabezales de plasma **410**. El controlador **190** controla la velocidad de descarga del plasma a partir de los cabezales de plasma **410**. Ejemplos de gases primarios incluyen helio y argón. Un ejemplo de un gas secundario es el oxígeno. La elección del gas secundario puede depender del tipo de material de fibra que se trata. Por ejemplo, el oxígeno es un gas secundario útil para el tratamiento de una fibra de carbono.

Sólo a modo de ejemplo, una mezcla de gases pueden incluir aproximadamente treinta (30) litros de gas primario y aproximadamente 0.3 litros de gas secundario. La fibra se somete a la mezcla de gases a una velocidad de flujo de aproximadamente 30.3 litros de la mezcla de gases mencionada anteriormente por minuto, en la presencia de un campo eléctrico. El oxígeno en la mezcla de gases puede reaccionar con enlaces de carbono sobre la superficie de la fibra para formar diversos grupos orgánicos funcionales tales como grupos carboxilo y compuestos carbonilo, estos últimos incluyendo grupos orgánicos funcionales tales como cetonas y aldehídos, por ejemplo. Sin estar ligado a la teoría, se ha indicado que el oxígeno también tiende a eliminar algunos átomos de carbono de la Superficie para crear otros átomos de carbono reactivos en la red de una superficie de carbono del material de fibra. Los compuestos carboxilo y carbonilo formados así sobre la Superficie de la fibra tienen una mayor tendencia a aceptar un revestimiento de barrera en comparación con una superficie de la fibra de carbono sin tratar. Esta adherencia mejorada del revestimiento de barrera es el resultado de la interacciones no-enlazantes tales como aceptores y donantes de enlace de hidrógeno asociados con los grupos funcionales surfactantes formados por el plasma. De esta manera la superficie de la fibra se prepara para la aplicación de un revestimiento de barrera sobre la misma.

Haciendo ahora referencia a la Figura 5, en otra modalidad ejemplar, el tratamiento de la superficie de la fibra en el sistema 110, incluye un sistema de tratamiento del revestimiento húmedo 500. El sistema 500 recibe la fibra 430 desde una fuente de fibra aguas arriba. La fibra 430 se sumerge en una solución química 520 en un recipiente en un baño 510 para tratar la superficie de fibra 430. La fibra 430 es guiada por dos rodillos de guía 540, 550. Un rodillo de baño 530 sumerge la fibra 430 en solución 520. En una configuración la solución química incluye aproximadamente 1% (en volumen) de soluto, tal como dimetilisopropilsilano, metilciclosiloxano, polisiloxanos, polidimetilsiloxano, polidifenilsiloxano, policarbosilanos, alumoxano, metilsiloxano, silano, y/o alcoxisilanos en un solvente tal como agua. Los oxisilanos reaccionan con la Superficie de fibra 430 formando de este modo los compuestos sobre la misma que son más receptivos de un revestimiento de barrera. Al menos dos diferentes conjuntos de grupos funcionales se forman sobre la superficie. El primer conjunto de grupos funcionales se unen bien con la fibra, mientras que el segundo conjunto de grupos funcionales se unen bien con el revestimiento de barrera. Estos compuestos tienden colectivamente a adherirse a la superficie de la fibra y a un revestimiento de barrera, mejorando

así la adherencia entre la superficie de la fibra y el revestimiento de barrera. Después del tratamiento de la Superficie, la fibra 430 sale del sistema de tratamiento 500 y entra al sistema de revestimiento de barrera aguas abajo 120. El sistema de revestimiento de barrera 120 funciona para aplicar un revestimiento de barrera sobre la superficie del material de fibra tratado. En una modalidad ejemplar, un revestimiento de barrera se aplica en un espesor que oscila de aproximadamente 10 nanómetros (nm) a aproximadamente 100 nanómetros (nm). El tipo de revestimiento de barrera depende de las fibras y la química del catalizador. Un material de revestimiento de barrera se selecciona con el fin de proteger la fibra de la interacción con las partículas del catalizador. En una modalidad ejemplar, un revestimiento para una fibra de carbono incluye un revestimiento de alúmina tal como alumoxano, nanopartículas de alúmina, u otras soluciones de revestimiento de alúmina. En otra modalidad, un revestimiento para una fibra de carbono incluye un revestimiento de vidrio, tal como vidrio de spin, nanopartículas de vidrio u otras soluciones de revestimiento de vidrio tales como soluciones a base de metil siloxano. Tales revestimientos límites o revestimientos de barrera también pueden ser utilizados sobre otros sustratos tales como fibras de vidrio, KEVLAR® (un tipo de fibra de aramida), así como otras fibras orgánicas. Por ejemplo, se puede utilizar alumoxano sobre KEVLAR® para protegerla de las altas temperaturas encontradas en los procesos de crecimiento de nanotubos de carbono. Uno de los criterios para la selección del material de revestimiento de barrera, es lo bien que se adhiere a una superficie dada del material de fibra. Otro de los criterios es el grado al cual el revestimiento mitiga la interacción de las nanopartículas del catalizador del crecimiento de nanotubo de carbono con la superficie de la fibra.

En una modalidad ejemplar de la invención, el sistema de revestimiento de barrera **120** incluye un sistema de revestimiento por inmersión. El sistema de revestimiento por inmersión puede ser similar al sistema **500** mostrado en la Figura 5. El sistema **500** recibe una fibra **430** de superficie tratada a partir del sistema de tratamiento de superficie aguas arriba **110**. En una configuración, se utiliza una solución que contiene aproximadamente 1 parte (en volumen) de solución a base de metil-siloxano en aproximadamente 120 partes de solvente, tal como alcohol isopropílico. El material de fibra **430**, por ejemplo, una fibra de carbono, se alimenta a la velocidad dada (por ejemplo, aproximadamente 4 pies/minuto (aproximadamente 1.2 m/min)) en la solución durante un tiempo dado  $t_d$  de aproximadamente 15 segundos. El revestimiento de barrera aplicado de esta manera sobre la Superficie de material de fibra **430** tiene un espesor en el rango de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 nm, en algunas modalidades, y en el rango de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 20 nm, en otras modalidades. El tiempo de inmersión o tiempo de residencia del material de fibra en la solución se puede ajustar para obtener un revestimiento uniforme de la barrera sobre la superficie de la fibra. El tiempo de residencia también se puede variar para determinar los diferentes tipos de las fibras y sus materiales correspondientes de revestimiento de barrera. El espesor del revestimiento de barrera resultante es una función de la concentración de la solución de revestimiento y por lo tanto se puede variar mediante el ajuste de la concentración de la solución de revestimiento **520**. Otros materiales de revestimiento incluyen revestimientos a base de alúmina tal como alumoxano, nanopartículas de alúmina, y revestimientos a base de vidrio tal como vidrio de spin y nanopartículas de vidrio. Después de la aplicación del revestimiento de barrera, la fibra luego se suministra al sistema de curado de revestimiento de barrera aguas abajo **130**.

Haciendo ahora referencia a la Figura 6, en otra modalidad ejemplar, el sistema de revestimiento de barrera **120** incluye un sistema de revestimiento de pulverización **600**. El sistema de revestimiento **600** recibe la fibra **430** de Superficie tratada a partir de un sistema de tratamiento **110**. La solución metil siloxano-alcohol isopropílico, a partir del depósito de fluido **610**, descrita anteriormente en este documento se puede utilizar para aplicar, a través de una o más boquillas de vaporización **630**, el revestimiento de barrera sobre la superficie de fibra **430**. La solución **650** se pulveriza uniformemente sobre la fibra **430**. La velocidad de alimentación de la fibra, orientación de la boquilla y la velocidad y presión de pulverización se pueden controlar a través del controlador **190**. Una vez que un revestimiento de barrera de espesor suficiente se pulveriza sobre la superficie de fibra **430**, la fibra **430** se suministra al sistema de curado del revestimiento de barrera aguas abajo **130**. El sistema de curado del revestimiento de barrera **130** es operativo para curar parcialmente el revestimiento de barrera para crear un estado seudocurado del revestimiento de barrera. El sistema **130** recibe la fibra tratada que ha pasado a través de la estación de aplicación **120** del revestimiento de barrera. En este momento, el revestimiento de barrera recién aplicado puede carecer de la suficiente rigidez estructural para permanecer permanentemente adherido a la superficie de la fibra, debido a que aún no está completa la transformación del revestimiento de barrera a un revestimiento sólido monolítico. El sistema **130** funciona para curar parcialmente el revestimiento de barrera de la fibra para aumentar su rigidez estructural para aceptar y retener las nanopartículas del catalizador de CNT y asegurar que el revestimiento de barrera permanece adherida a la superficie de la fibra. En algunas modalidades, las nanopartículas del catalizador de CNT se pueden aplicar antes de curar parcialmente y en algunas de tales modalidades, las nanopartículas del catalizador de CNT se pueden aplicar de forma sustancial simultáneamente con la aplicación del revestimiento de barrera, incluyendo la mezcla de las nanopartículas del catalizador en la solución de revestimiento de barrera.

En una configuración, el sistema **130** incluye una cámara de calentamiento que somete la fibra a una temperatura de aproximadamente 250° C, en una atmósfera purgada localmente. En una modalidad ejemplar, se puede utilizar el gas de nitrógeno (N<sub>2</sub>), para crear la atmósfera purgada localmente que mitiga cualquier contaminación atmosférica del revestimiento de barrera aplicado recientemente sobre la superficie del material de fibra. El material de fibra pasa a través del sistema **130** a una velocidad dada (por ejemplo, aproximadamente cuatro (4) pies/seg (aproximadamente 1.2 m/seg)). El curado parcial de fibra con el revestimiento de barrera crea un estado pseudo-

curado, o un estado de tipo gel, del revestimiento de barrera, que se hace suficientemente rígido para permanecer adherido a la superficie de la fibra, mientras que permanece receptivo a las nanopartículas del catalizador que se puede aplicar más tarde, aunque como se explica anteriormente, el catalizador se puede aplicar de forma sustancial simultáneamente con el revestimiento de barrera.

5 Después de la aplicación del revestimiento de barrera, la fibra a continuación se suministra a un sistema de revestimiento del catalizador para la aplicación de las nanopartículas del catalizador sobre el material de fibra. Las partículas del catalizador se pueden aplicar sobre la fibra tratada utilizando métodos de baño químico o inmersión húmeda. Las nanopartículas del catalizador aplicadas adheridas al revestimiento de barrera seudocurado. En el caso de la deposición simultánea con el revestimiento de barrera, las nanopartículas del catalizador están dispuestas a lo largo de la capa de revestimiento de barrera.

10 En algunas modalidades, las fibras de la cubierta de la barrera se pasan a través de una cámara de crecimiento para la síntesis de nanotubos de carbono y la temperatura relativamente alta, cura en su totalidad el revestimiento de barrera sobre la superficie de la fibra. En algunas modalidades, el curado completo del revestimiento de barrera se puede realizar por separado de la cámara de crecimiento de CNT. Durante el crecimiento de CNT, las nanopartículas del catalizador se hacen más reactivas a las temperaturas relativamente altas y se incrustan en el revestimiento de barrera que a la vez se curan en su totalidad. Al mismo tiempo, la formación de CNT puede ocurrir ya que las nanopartículas del catalizador incrustadas en el revestimiento de barrera inician la nucleación de CNTs, cuando se somete a un gas de alimentación de carbono bajo las condiciones apropiadas. Por ejemplo, las temperaturas en la cámara de crecimiento pueden ser aproximadamente 500° C o más. El revestimiento de barrera protege así la Superficie de la fibra atenuando el daño de la superficie de la fibra con la interacción de la nanopartícula del catalizador que puede dar lugar al envenenamiento del catalizador, mientras que facilita el crecimiento de nanotubos de carbono in situ sobre las fibras de carbono. El revestimiento de barrera también puede evitar la migración y la sinterización de las nanopartículas en la superficie del material de fibra.

25 Se entiende que el controlador **190** se puede adaptar para detectar, monitorear y controlar de forma independiente los parámetros del sistema incluyendo uno o más de velocidad de alimentación del sustrato, velocidad de alimentación de mezcla de gases de plasma, y la temperatura de curado. El controlador **190** puede ser un controlador del sistema computarizado, automático, integrado que recibe los datos del parámetro y realiza diversos ajustes automáticos de los parámetros de control o un dispositivo de control manual.

30 Haciendo ahora referencia a la Figura 2, se ilustra un diagrama esquemático de un sistema **200** para el tratamiento de la superficie de un sustrato, de acuerdo con otra modalidad ejemplar de la invención. En la modalidad ilustrada, el sistema **200** incluye el sistema de separación de fibra **240**, el sistema de tratamiento de la superficie **110**, el sistema de revestimiento de barrera **120**, el sistema de revestimiento de barrera de curado **130**, y un sistema de revestimiento del catalizador **250**. Cuando se va a tratar un manojo de fibras, tal como una estopa (o mecha o hilo), se utiliza el sistema de separación de fibra **240** para extender las fibras. Las estopas a modo de ejemplo pueden incluir entre aproximadamente 1000 a aproximadamente 12000 fibras. En una modalidad ejemplar, una estopa se extiende y aplanada utilizando una presión de aire positiva. En otra modalidad, la estopa se extiende y aplanada utilizando una presión de aire negativa, tal como un vacío o vacío parcial. En una modalidad ejemplar, el sistema de separación de fibra **240** es una cuchilla de aire. Como se conoce en la técnica, una cuchilla de aire es una cámara plena de aire presurizada que contiene una serie de orificios o ranuras continuas a través de las cuales sale aire presurizado en un patrón de flujo laminar. En otras modalidades, otras técnicas y dispositivos conocidos se pueden utilizar para extender o separar las fibras de la estopa de fibra.

45 Una vez que las fibras se extienden o separan, se alimentan aguas abajo al sistema de tratamiento de superficie **110**, al sistema de revestimiento de barrera **120**, y al sistema de revestimiento de barrera de curado **130** como se describe anteriormente en este documento. A continuación, la fibra con revestimiento de barrera se suministra al sistema de revestimiento del catalizador aguas abajo **250**. En una configuración, el sistema de revestimiento del catalizador **250** es una solución de nanopartículas coloidales de las partículas del catalizador tales como óxido de hierro u óxido de níquel. La fibra con revestimiento de barrera se sumerge en la solución en donde las partículas del catalizador se incrustan en el revestimiento pseudo-curado de la barrera. A continuación, la fibra recubierta con el catalizador se introduce en una cámara de crecimiento a una temperatura apropiada junto con un gas de alimentación apropiado. Los radicales de carbono libres resultantes de la disociación del gas de alimentación de carbono inician el crecimiento de nanotubos de carbono en la presencia de las nanopartículas del catalizador en la superficie del material de fibra.

55 Haciendo ahora referencia a la Figura 3, se ilustra un flujo del proceso de preparación de un manojo de fibras, tales como una estopa de fibra, para el crecimiento de nanotubos de carbono, de acuerdo con algunas modalidades de la invención. En el bloque **310**, un manojo de fibras, o una estopa, se extiende para facilitar el tratamiento de la superficie de las fibras por medio de la exposición del área superficial de la fibra. En el bloque **320**, las fibras se someten a un tratamiento de la superficie proceso para preparar las superficies de las fibras para la aplicación del revestimiento de barrera. El proceso de tratamiento de la superficie altera la química de la superficie de las fibras para mejorar al menos una de las propiedades de humectación y de adherencia al revestimiento de barrera. En el



bloque **330**, el revestimiento de barrera se aplica a las fibras. El revestimiento de barrera protege las fibras y mitiga la interacción entre las partículas del catalizador y la superficie de las fibras, cuya interacción es perjudicial para el crecimiento de nanotubos de carbono. El revestimiento de barrera protege las fibras de la oxidación a alta temperatura y así mismo de la degradación. En el bloque **340**, el revestimiento de barrera se cura parcialmente para crear un estado pseudo-curado del revestimiento de barrera. En el estado pseudo-curado del revestimiento de barrera, las partículas del catalizador se incrustan en el revestimiento de barrera.

Haciendo ahora referencia a la Figura 10, se ilustra esquemáticamente a vista de una sección transversal de un sustrato ejemplar **1010** resultante del proceso de la Figura 3. Un revestimiento de barrera **1020** se aplica a un sustrato de material de fibra **1010**. La posterior aplicación de nanopartículas del catalizador al sustrato recubierto del revestimiento de barrera **1010** da lugar a nanopartículas del catalizador incrustadas en el revestimiento de barrera **1020**. El revestimiento de barrera **1020** sirve para minimizar la interacción entre las nanopartículas del catalizador **1030** y el sustrato **1010** y entre las nanopartículas del catalizador entre sí.

Haciendo ahora referencia a la Figura 7, se muestra un diagrama esquemático de un sistema **700** para el tratamiento de la Superficie de un sustrato, de acuerdo con incluso otra modalidad ejemplar de la invención. Los componentes del sistema **700** son similares a los componentes del sistema **200** como se muestra en la Figura 2. En el sistema **200**, las nanopartículas del catalizador se aplican a las fibras después de que un revestimiento de barrera se ha aplicado a las fibras y se ha curado parcialmente. En contraste, en el sistema **700**, las partículas del catalizador se aplican a las fibras con superficie tratada que llegan del sistema de tratamiento de superficie **110**. Después de que las partículas del catalizador se aplican a la superficie de la fibra, las fibras se suministran al sistema de revestimiento de barrera **120** para la aplicación de un revestimiento de barrera y posteriormente al sistema de revestimiento de barrera de curado **130** para el curado del revestimiento de barrera.

Las fibras son de superficie tratada en el sistema de tratamiento de superficie **110**, utilizando técnicas tales como tratamiento con plasma y grabado químico húmedo. Las fibras con superficie tratada se vuelven así receptivas a y retentivas de las nanopartículas del catalizador. Las fibras con superficie tratada luego se suministran al sistema de aplicación del catalizador **250**, en donde las partículas del catalizador se aplican a las superficies de las fibras. Las partículas del catalizador se unen química y/o mecánicamente a la superficie de la fibra. Se ha indicado que el tratamiento de la Superficie de las fibras crea una morfología favorable incluyendo características a nanoescala tales como hoyos y surcos que permiten la interconexión mecánica de las partículas del catalizador con la superficie de la fibra así como la adhesión del revestimiento de barrera con la superficie de la fibra. Además se ha indicado que la unión química entre las partículas del catalizador y el curado del revestimiento de barrera ocurre como un resultado de interacciones covalentes y/o pi-pi formadas entre ellos.

Ahora refiriéndose a la Figura 8, se ilustra un flujo del proceso de preparación de un manojo de fibras (i.e. una estopa de fibra) para el crecimiento de nanotubos de carbono, de acuerdo con otro aspecto de la invención. En el bloque **810**, un manojo de fibras, o una estopa, se extiende para facilitar el tratamiento de la superficie de las fibras por medio de la exposición del área superficial de la fibra. En el bloque **820**, las fibras se someten a un proceso de tratamiento de la superficie para preparar las superficies de las fibras para la aplicación del revestimiento de barrera. El proceso de tratamiento de la superficie altera la química de la superficie de las fibras para mejorar al menos una de las propiedades de humectación y de adherencia al revestimiento de barrera. En el bloque **830**, las partículas del catalizador se aplican a las fibras con superficie tratada. Las partículas del catalizador se unen mecánica y/o químicamente a la superficie de la fibra.

En el bloque **840**, el revestimiento de barrera se aplica a las fibras. El revestimiento de barrera protege las fibras y mitiga la interacción entre las partículas del catalizador y las superficies de las fibras, cuya interacción es perjudicial para el crecimiento de nanotubos de carbono. El revestimiento de barrera protege las fibras de la oxidación a alta temperatura e igualmente a la degradación. En el bloque **840**, el revestimiento de barrera es al menos parcialmente curado para crear un estado pseudo-curado del revestimiento de barrera. Mientras que el revestimiento de barrera que es curado al menos parcialmente, las nanopartículas del catalizador aplicadas a la superficie de la fibra, en algunas modalidades, pueden emerger a través del revestimiento de barrera. Las nanopartículas del catalizador emergidas así del revestimiento de barrera proveen sitios de nucleación para la síntesis de nanotubos de carbono, cuando el material de fibra se introduce en una cámara de crecimiento de CNT. El revestimiento de barrera también actúa para anclar las nanopartículas del catalizador a la superficie de la fibra mientras que mitiga la interacción química de la superficie de la fibra con las partículas del catalizador.

Haciendo ahora referencia a la Figura 9, se ilustra esquemáticamente una vista de una sección transversal de un sustrato ejemplar **910** resultante del proceso de la Figura 8. Las partículas del catalizador **930** se aplican al sustrato **910**. Posteriormente, un revestimiento de barrera **920** se aplica al sustrato **1010**. Como revestimiento de barrera **920** es al menos curado parcialmente, las partículas del catalizador **930** emergen a través del revestimiento de barrera **920** para proveer sitios de nucleación de nanotubos de carbono. El revestimiento de barrera **1020** sirve para minimizar las interacciones entre las partículas del catalizador **1030** y el sustrato **1010**, mitigando así el envenenamiento de las partículas del catalizador **930**. El revestimiento de barrera **1020** también sirve para minimizar las interacciones entre las partículas del catalizador **1030** con ellas mismas.

Independientemente de la secuencia de las etapas de aplicación del catalizador y aplicación del revestimiento de barrera, el material de fibra se cubre con un revestimiento de barrera intercalado con las nanopartículas del catalizador. Las nanopartículas del catalizador pueden sobresalir del revestimiento de barrera y proveen los sitios de nucleación para la síntesis de nanotubo de carbono. Cuando dicho sustrato se introduce en una cámara de crecimiento y se somete a altas temperaturas empleadas en la síntesis de nanotubo de carbono, el revestimiento de barrera reduce efectivamente la exposición de la superficie del sustrato a altas temperaturas. Esta exposición reducida, a su vez, mitiga las reacciones químicas no deseadas de la superficie del sustrato con las partículas del catalizador, reduciendo de esta manera el envenenamiento de las partículas del catalizador. La reducción en el envenenamiento del catalizador mejora los rendimientos de CNT, durante la síntesis de CNT en la cámara de crecimiento.

Los métodos y sistemas de la presente invención pueden producir los nanotubos de carbono en un porcentaje en peso, mayor que las fibras de los métodos convencionales para el crecimiento de CNT sobre las fibras. Por ejemplo, los métodos actuales que alteran la química del catalizador logran un rendimiento muy bajo de fibra en la superficie, por ejemplo, no más de aproximadamente 0.5 % a aproximadamente 1.0 % de la masa del compuesto. Los métodos descritos en este documento logran un rendimiento típico de más de aproximadamente 3% a aproximadamente 5% y en ciertos casos hasta aproximadamente 20% de la masa del compuesto, en una matriz de resina. Sin embargo, los métodos de la invención también se pueden emplear a propósito para cargas menores. Por lo tanto, por ejemplo, se puede lograr una carga tan baja como aproximadamente 0.1 %. En algunas modalidades, el rango de porcentaje en peso de CNTs infundidos sobre una fibra puede ser entre aproximadamente 0.1 a aproximadamente 20%, incluyendo 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11%, 12%, 13%, 14%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19%, y 20%, y cualquier fracción en el medio.

Los métodos de la presente invención proveen los nanotubos de carbono sobre los sustratos que están bien alineados y son perpendiculares al sustrato. El crecimiento de CNTs en los nanotubos puede ser de una densidad y/o longitud suficiente que se involucren y/o de tal manera que puedan compartir una pared de CNT común. En otras modalidades, los CNTs se pueden cultivar perpendiculares al sustrato y en paralelo, pero no compartir ninguna de las paredes de CNT. El aumento de la adherencia del nanotubo de carbono con la fibra en los productos infundidos de CNT se traduce en una mejor transferencia a la carga a través de la interfase de los nanotubos de carbono y la superficie del sustrato.

La presente divulgación también se dirige, en parte, a los métodos que emplean revestimientos de barrera sobre cualquier sustrato, incluyendo sustratos a base de fibra, para "bloquear" nanopartículas distribuidas sobre un sustrato o superficie de la fibra en lugar de reducir de forma sustancial la sinterización de las nanopartículas y la aglomeración a altas temperaturas. Los revestimientos de barrera empleados en los métodos revelados en este documento están en contacto con las nanopartículas. En algunas modalidades, el revestimiento de barrera no encapsula completamente las nanopartículas, permitiendo que las nanopartículas estén expuestas a ambientes de reacción deseados mientras que evitan la sinterización de las nanopartículas y la aglomeración. En algunas modalidades, el revestimiento de barrera no encapsula completamente las nanopartículas. En tales aplicaciones, la función de la nanopartícula puede ser, por ejemplo, como un medio de absorción de la radiación de alta energía. El calor asociado con tal absorción puede ser suficiente para provocar la sinterización de las nanopartículas en la ausencia del revestimiento de barrera. El revestimiento de barrera y las nanopartículas pueden estar dispuestas sobre la superficie del sustrato de forma secuencial en cualquier orden o se pueden aplicar al sustrato simultáneamente.

Los revestimientos de barrera empleados en los métodos revelados en este documento se pueden proporcionar como una capa suficientemente delgada (igual a o menor del diámetro efectivo de la nanopartícula) que el revestimiento de barrera en sí no influye el perfil de reactividad y/o el curso de las reacciones catalizadas o sembradas por las nanopartículas. Por ejemplo, cuando se utilizan los catalizadores del crecimiento de CNT incrustados en materiales de plantilla nano canalizados para el crecimiento de CNT alineado, la plantilla dicta las dimensiones de CNT, incluyendo ancho, y dirección del crecimiento de CNT (Li et al. App. Phys. Lett. 75(3):367-369(1999)).

En algunas modalidades, el revestimiento de barrera puede incrustar completamente las nanopartículas. En algunas modalidades, un revestimiento de barrera puede incrustar las nanopartículas mientras que también permite un grado de la difusión a través del revestimiento de barrera para permitir el acceso a las nanopartículas incrustadas. Los métodos de la invención incrustan las nanopartículas en el revestimiento de barrera en un arreglo denso sin las restricciones de cualquier tipo de plantilla pre-formada. Esto puede proveer una mayor densidad de la nanopartícula, así como una densidad más uniforme de las nanopartículas. Estos beneficios se realizan al proporcionar el revestimiento de barrera en una forma líquida lo que permite el revestimiento de barrera para conformar a las dimensiones de la nanopartícula. Esto es particularmente beneficioso en las aplicaciones de síntesis de CNT debido a que se previene la sinterización y se controla la morfología de CNT por la propia nanopartícula, en lugar de un canal predeterminado en el que reside el CNT.

Los revestimientos de barrera empleados en los métodos revelados en este documento proveen un medio para evitar la sinterización y la aglomeración de nanopartículas bajo las condiciones de alta movilidad previniendo las interacciones nanopartícula-con-nanopartícula. Los revestimientos de barrera también pueden evitar las interacciones nanopartícula-con-sustrato por medio de la separación física y el interbloqueo mecánico de las nanopartículas en el revestimiento de barrera, como se ejemplifica en la Figura 11. Por ejemplo, una nanopartícula metálica puede formar una aleación con un sustrato metálico. El revestimiento de barrera puede evitar tal formación de aleación. Del mismo modo, en el área de crecimiento de CNT, el revestimiento de barrera puede evitar las interacciones nanopartícula-con-sustrato entre un catalizador del metal de transición y un sustrato rico en carbono. Tal interacción nanopartícula- con -sustrato puede envenenar el catalizador de nanopartícula del metal de transición al proporcionar una cantidad excesiva de carbono como materia prima en condiciones de crecimiento de CNT. Más generalmente, los revestimientos de barrera empleados en los métodos revelados en este documento facilitan el uso de nanopartículas con sustratos que serían incompatibles de otra manera en la ausencia del revestimiento de barrera.

En algunas modalidades, las nanopartículas incrustadas pueden estar en contacto superficial con el sustrato como se muestra en la Figura 12, mientras que todavía evita o reduce las interacciones nanopartícula-con-sustrato. Por ejemplo, el revestimiento de barrera se puede utilizar para reducir al mínimo el área de contacto entre el sustrato y las nanopartículas. En algunas modalidades, incluso dónde es apreciable aún el área de contacto entre las nanopartículas y el sustrato, un revestimiento de barrera suficientemente grueso puede proveer una barrera térmica, de manera que la interfase de contacto nanopartícula-sustrato está a una temperatura suficientemente baja para evitar cualquier interacción perjudicial. En algunas modalidades, cuando la nanopartícula está en contacto con una superficie de sustrato, se puede utilizar un espesor de revestimiento de barrera que encapsule la nanopartícula mientras que permite la difusión de materiales reactivos a través del revestimiento de barrera para permitir que se produzcan las reacciones de nanopartícula catalizadas. Por ejemplo, en el caso de crecimiento de CVD CNT, los átomos de carbono de una materia prima de carbono CVD pueden difundirse a través de un apropiado material de revestimiento de barrera. En tales modalidades, puede ser deseable tener un espesor de revestimiento de barrera que es aproximadamente el mismo o ligeramente más que el diámetro efectivo de los catalizadores de nanopartícula.

Un uso adicional del revestimiento de barrera puede ser proteger los sustratos sensibles a partir de ambientes de alta temperatura y/o reactivos utilizados en contacto con las reacciones de las nanopartículas incrustadas. Por ejemplo, algunos sustratos a base de carbono no pueden ser estables bajo temperaturas de reacción altas o cuando se expone a una variedad de condiciones de reacción, tales como un entorno fuertemente oxidativo.

La presente invención también se dirige, en parte, a los artículos que incluyen un sustrato que tiene un revestimiento de barrera de conformación dispuesto sobre al menos una superficie del sustrato con una pluralidad de nanopartículas incrustadas en el revestimiento de barrera. Tales artículos se pueden utilizar en otras reacciones para modificar el sustrato y por consiguiente las propiedades del artículo. Por ejemplo, los CNTs se pueden cultivar sobre la Superficie del sustrato, como se ejemplifica en la Figura 13, cuando se emplean nanopartículas del metal de transición. Tales CNTs pueden ser útiles en la fabricación de matrices de CNT organizados para utilizar en aplicaciones mejoradas de superficie de Raman y estructuras microelectrónicas, en la preparación de materiales de refuerzo en compuestos y otras aplicaciones de compuestos tales como blindaje EMI, control de firma, y protección de rayos. Los artículos de la invención también pueden incluir sustratos de barrera recubiertos con nanopartículas incrustadas en los cuales las nanopartículas sirven como catalizadores para otras reacciones dónde se emplean altas temperaturas, pero en los cuales el artículo permanece sin cambiar. Por ejemplo, los artículos pueden incluir nanopartículas del catalizador inmovilizadas para las reacciones de combustión, como se podría emplear en un convertidor catalítico.

En algunas modalidades, la presente invención provee un método que incluye (a) depósito de conformación de un revestimiento de barrera sobre al menos una superficie de un sustrato; el revestimiento de barrera se provee en forma líquida; (b) incrustación de una pluralidad de nanopartículas en el revestimiento de barrera a una profundidad seleccionada que crea una porción incrustada de cada una de la pluralidad de nanopartículas; y (c) el curado completo del revestimiento de barrera después de la incrustación de la pluralidad de nanopartículas. Las porciones incrustadas de cada una de la pluralidad de nanopartículas están en contacto continuo con el revestimiento de barrera curado. El revestimiento de barrera no afecta la disposición de la pluralidad de nanopartículas incrustadas en esta. Por lo tanto, el revestimiento de barrera no se comporta como una plantilla, dictando la colocación relativa de las nanopartículas. El resultado de este proceso es un revestimiento barrera-sustrato con nanopartículas bloqueadas que se puede utilizar en una variedad de contextos que dependen de la elección exacta de nanopartículas y los sustratos empleados, como además se describe a continuación. En algunas modalidades, la etapa de deposición de conformación del revestimiento de barrera y la incrustación de la pluralidad de nanopartículas es simultánea. Por lo tanto, el material de revestimiento de barrera también puede ser aplicado al sustrato *in situ* con las nanopartículas a través de las soluciones que contienen tanto el revestimiento de barrera como el material de nanopartícula (soluciones híbridas).

5 En algunas modalidades, los métodos descritos en este documento controlan la dispersión de la partícula en una variedad de objetos con forma. Esto incluye un medio eficiente de materiales de revestimiento de compuestos como las fibras o telas y materiales de forma irregular. Además, los métodos de la invención controlan y mantienen una densidad de la nanopartícula sobre las superficies de los sustratos, incluso cuando se expone a las condiciones que pueden causar la difusión y/o sinterización de NP.

10 En algunas modalidades, la presente invención provee un método que incluye (a) depósito de conformación de un revestimiento de barrera sobre al menos una superficie de un sustrato y (b) incrustación de una pluralidad de nanopartículas en el revestimiento de barrera, en donde el espesor del revestimiento de barrera es aproximadamente el mismo o mayor del diámetro efectivo de la pluralidad de nanopartículas. En tales modalidades, el espesor del revestimiento de barrera puede estar ser aproximadamente igual al diámetro efectivo de la pluralidad de nanopartículas hasta aproximadamente 5,000% mayor que este diámetro efectivo. Por lo tanto, el espesor del revestimiento de barrera puede ser 0.01% mayor que este diámetro o 0.1%, o 0.5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%, 150%, 200%, 250%, 300%, 350%, 400%, 500%, 1,000%, 1,500%, 2,000%, y así sucesivamente hasta aproximadamente 5,000% mayor del diámetro efectivo de la pluralidad de nanopartículas, incluyendo cualquier valor en el medio y las fracciones de los mismos.

20 En algunas modalidades, se previene la aglomeración de las nanopartículas cuando se someten al calentamiento, por ejemplo. En algunas modalidades, un revestimiento de barrera que encapsula la pluralidad de nanopartículas puede ser útil en aplicaciones donde no se emplea el acceso de reactivo a los NPs. Por ejemplo, en aplicaciones de blindaje de la interferencia electromagnética (EMI), los revestimientos de barrera pueden ser transparentes a la radiación electromagnética, pero los NPs efectivamente pueden absorber la radiación de EM. Esta absorción puede provocar los NPs a calor; de esta manera, el revestimiento de barrera puede evitar la sinterización en tales casos. En algunas modalidades, el revestimiento de barrera puede encapsular la pluralidad de NPs sin negar el acceso a la partícula cuando, por ejemplo, se emplea un revestimiento de barrera porosa. En tales modalidades, aunque la partícula se encapsula técnicamente, la naturaleza porosa del revestimiento de barrera permite el acceso a superficies reactivas del NP.

30 En algunas modalidades, una pluralidad de nanopartículas se puede incrustar parcialmente en el revestimiento de barrera que provee un límite físico entre la nanopartícula y el sustrato, como se muestra en la Figura 1. En otras modalidades, las nanopartículas incrustadas pueden estar en contacto de la Superficie con sustrato, como se muestra en la Figura 12. En incluso modalidades adicionales, las nanopartículas incrustadas pueden ser una mezcla de una primera porción separada del sustrato y una segunda porción y en contacto de la superficie con el sustrato. En algunas aplicaciones, puede ser beneficioso evitar el contacto directo de la superficie entre el sustrato y las nanopartículas. Por ejemplo, con un sustrato metálico y una nanopartícula metálica, la incrustación parcial de la nanopartícula puede ayudar a evitar la formación de aleaciones cuando la nanopartícula se expone a altas temperaturas. Del mismo modo, en el caso de crecimiento de CNT con catalizador de nanopartícula de metales de transición, puede ser útil separar el catalizador de un sustrato rico en carbono que puede reaccionar con la nanopartícula.

40 En algunas modalidades, las nanopartículas se encapsulan completamente en el revestimiento de barrera, pero una superficie expuesta se crea a través de un número de procesos posteriores. Por ejemplo, cuando el curado completo del revestimiento de barrera, algunos materiales pueden formar fisuras en el revestimiento en la vecindad de las nanopartículas, lo que puede proveer una interfase entre las nanopartículas y un entorno reactivo. Otro material de revestimiento de barreras puede crear el acceso necesario a las nanopartículas a través de la formación de una estructura porosa curada.

45 En algunas modalidades, las nanopartículas encapsuladas completamente se pueden tratar con un plasma para hacer rugosa la superficie del revestimiento de barrera y crear superficies de nanopartículas expuestas. Del mismo modo, el revestimiento de barrera con nanopartículas encapsuladas se puede tratar con un agente de grabado químico húmedo durante un periodo suficiente para exponer una porción de la superficie de las nanopartículas.

50 En incluso otras modalidades, las nanopartículas encapsuladas completamente se pueden tratar bajo condiciones mecánicas de rugosidad para exponer una porción de la superficie de las nanopartículas. Esto se puede hacer a través de cualquier método abrasivo físico tal como el pulido con chorro de arena, la ablación por láser, molienda con bolas, grabado por plasma.

55 Independientemente del grado con el cual las nanopartículas se incrustan en el revestimiento de barrera, el revestimiento de barrera puede servir para bloquear mecánicamente en lugar de las nanopartículas para evitar su aglomeración o sinterización cuando se somete a calor. Sin estar ligado a la teoría, esto se logra por medio de la restricción del movimiento de las nanopartículas sobre la superficie del sustrato reduciendo la difusión de NP. Por lo tanto, la interacción de la nanopartícula- con -nanopartícula se reduce o elimina de forma sustancial por la presencia del revestimiento de barrera.

El revestimiento de barrera también puede proveer una barrera térmica para utilizar con sustratos de bajo punto de fusión. En este sentido, el revestimiento de barrera puede minimizar o reducir a cero el contacto del área superficial entre la pluralidad de nanopartículas y el sustrato, para mitigar los efectos de la exposición del sustrato a temperaturas en las que las nanopartículas se pueden calentar o, más en general, para evitar la exposición del sustrato al entorno de reacción al cual la pluralidad de nanopartículas al menos se puede exponer parcialmente.

En algunas modalidades el espesor del revestimiento de barrera generalmente se selecciona para ser aproximadamente igual a, menor de, o ligeramente menor del diámetro efectivo de la pluralidad de nanopartículas de manera que permanece una superficie de nanopartículas expuestas para la posterior exposición a un entorno de reacción. En otras modalidades, el espesor también puede ser mayor del diámetro efectivo de las nanopartículas empleando cualquier número de técnicas descrito anteriormente para crear una superficie expuesta de las nanopartículas. En algunas modalidades, el espesor del revestimiento de barrera está entre aproximadamente 0.1 nm y aproximadamente 100 nm. En algunas modalidades, el espesor puede ser inferior a 10 nm, incluyendo 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm, 6 nm, 7 nm, 8 nm, 9 nm, y cualquier valor en el medio. La elección exacta del espesor del revestimiento de barrera se puede seleccionar para que coincida aproximadamente o sea menor del diámetro efectivo de la pluralidad de nanopartículas. En algunas modalidades, la pluralidad de nanopartículas incrustadas mantiene una superficie expuesta aun cuando las nanopartículas están en contacto de la superficie con el sustrato. En algunas modalidades, el espesor de las capas del revestimiento de barrera es tal que cubre aproximadamente la mitad del área Superficial de la nanopartícula. En algunas modalidades, el espesor del revestimiento de barrera cubre aproximadamente 10% del área Superficial de la nanopartícula, mientras que en otras modalidades, el espesor del revestimiento de barrera cubre aproximadamente 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 98%, y 100% del área Superficial de las nanopartículas, incluyendo todos los valores en el medio. En incluso otras modalidades, el revestimiento de barrera cubre la nanopartícula cuando se aplica pero una porción de la nanopartícula se expone a más tratamientos o elección del revestimiento de barrera porosa.

En algunas modalidades, los métodos de la invención pueden incluir tratar el sustrato con un plasma antes del depósito de conformación del revestimiento de barrera. El tratamiento del sustrato en un proceso de plasma puede servir a un papel doble de la creación de grupos funcionales y rugosidad de la superficie del sustrato, lo que aumenta su área Superficial efectiva, para mejorar las propiedades humectantes del sustrato y mejorar así la deposición conformacional del revestimiento de barrera. La modificación de la superficie del sustrato se puede lograr utilizando un plasma de una cualquiera o más de una variedad de diferentes gases, incluyendo, sin limitación, argón, helio, oxígeno, amoníaco, hidrógeno, y nitrógeno.

En algunas modalidades, la etapa de deposición del revestimiento de barrera se logra por una técnica seleccionada de revestimiento por inmersión y pulverización. Por lo tanto, el revestimiento de barrera puede ser solución basada y aplicada a través de la configuración de baño de inmersión, métodos de pulverización, en algunas modalidades. La elección exacta del método puede ser dictada por un número de factores, incluyendo, por ejemplo, la geometría del sustrato. Para los sustratos de forma irregular, puede ser útil emplear métodos de inmersión que evitan el uso de revestimientos de barrera aplicados direccionalmente, tales como en aplicaciones de pulverización. Para los sustratos en los cuales se debe revestir un solo lado, tales como un sustrato de oblea, puede ser útil para aplicar el revestimiento de barrera con técnicas de pulverización o relacionadas (por ejemplo, nebulizadores) para asegurar el revestimiento en un solo lado. Otros factores a considerar en la aplicación del revestimiento de barrera pueden depender del material de revestimiento de barrera por sí mismo incluyendo, por ejemplo, la habilidad para formar soluciones o suspensiones homogéneas para el revestimiento por inmersión o pulverización.

Cuando se aplica el revestimiento de barrera a través de métodos de pulverización o por inmersión, por ejemplo, el espesor del revestimiento de barrera se puede controlar por el uso de diluentes. Los diluentes pueden incluir cualquier solvente compatible con tanto el sustrato como el materiales de nanopartículas. Para el revestimiento por inmersión, en particular, el espesor del revestimiento de barrera puede ser una función de la concentración del material de revestimiento de barrera y el tiempo de residencia en el baño de inmersión. El tiempo de residencia también puede ayudar a proveer la uniformidad del revestimiento. La uniformidad también se puede asegurar empleando varios baños de inmersión.

El revestimiento de barrera incluye un material seleccionado de un siloxano, un silano, una alúmina, una cerámica de carburo de silicio, un metal, y mezclas de estos. En algunas modalidades, la elección del revestimiento de barrera se puede decidir por su capacidad para adherirse al sustrato. Hay muchos tipos de materiales de revestimiento de barrera incluyendo, por ejemplo, los que son a base de siloxano, a base de silano, a base de alúmina, cerámicas a base de carburo de silicio, y base metálica. Los materiales a base de alúmina incluyen, por ejemplo, alumoxano, nanopartículas de alúmina, y soluciones de revestimiento de alúmina, incluyendo, por ejemplo, revestimientos a base de alúmina, disponibles de Cerámicas Zircar, tales como Alumina Rigidizer/Hardener Type AL-R/H. En algunas modalidades, los revestimientos de vidrio tales como vidrio de spin, nanopartículas de vidrio, o soluciones a base de siloxano, tal como metil siloxano en alcohol isopropílico, se pueden utilizar como materiales de revestimiento de barrera. Los revestimientos de barrera con base metálica útil en la invención incluyen, por ejemplo, molibdeno,

aluminio, plata, oro, y platino. Las cerámicas a base de carburo de Silicio incluyen, por ejemplo, SMP-10, RD-212a, Polyaramic RD-684a y Polyaramic RD-688a disponibles de Starfire.

Los revestimientos de barrera también pueden actuar como revestimientos multifuncionales adaptados a aplicaciones específicas. Un tipo de revestimiento específico de la barrera se puede seleccionar tanto para evitar la sinterización así como para promover la adhesión al sustrato. Para las aplicaciones de compuesto, un revestimiento de barrera se puede seleccionar para evitar la sinterización así como para unirse bien al material de matriz del compuesto. En incluso las modalidades adicionales, el material de revestimiento de barrera se puede seleccionar la adhesión tanto al sustrato así como al material de matriz del compuesto. En incluso otras modalidades, se puede emplear más de un revestimiento de barrera. Un primer revestimiento de barrera se puede seleccionar por su habilidad para adherirse a la superficie del sustrato. Un segundo revestimiento de barrera se puede seleccionar por su habilidad para adherirse, por ejemplo, a un material de matriz del compuesto tal como una resina, cerámica, metal.

En algunas modalidades, los métodos de la invención incluyen curar parcialmente el revestimiento de barrera antes de la incrustación de dicha pluralidad de nanopartículas. El curado parcial del revestimiento de barrera puede proveer una superficie "pegajosa" para incrustar las nanopartículas mientras que impide el movimiento de las nanopartículas aplicadas para reducir al mínimo la interacción partícula- con -partícula. El curado parcial también se puede causar por el método utilizado para aplicar las nanopartículas al revestimiento de barrera. En tal caso, la etapa de curado parcial y la etapa de incrustación se llevan a cabo simultáneamente. Las temperaturas parciales de curado generalmente están por debajo de la temperatura normal de curado, y pueden incluir una temperatura que esté entre aproximadamente 50 a aproximadamente 75% de la temperatura normal de curado y para tiempos de residencia en el orden de segundos.

En algunas modalidades, los métodos de la presente invención además incluyen el calentamiento del entorno aproximadamente la pluralidad de nanopartículas incrustadas, en la presencia de un material de materia prima, una temperatura que estimula el crecimiento de una pluralidad de nano estructuras a partir del material de materia prima. En algunas modalidades, la pluralidad de nanopartículas incrustadas puede catalizar el crecimiento de las nanoestructuras. En algunas modalidades, las nanopartículas actúan como una semilla para el crecimiento de la nano estructura, sin comportarse como un verdadero catalizador. En incluso las modalidades adicionales, las nanopartículas catalizan una reacción que no altera el sustrato, el revestimiento de barrera, o las nanopartículas. Por lo tanto, la nanopartícula puede catalizar una reacción en fase gaseosa en la cual los productos permanecen en la fase gaseosa, por ejemplo. En algunas modalidades, la temperatura de una reacción dada es suficiente para provocar la aglomeración de la pluralidad de nanopartículas en la ausencia del revestimiento de barrera. Por lo tanto, el revestimiento de barrera provee un medio efectivo para evitar la sinterización.

En algunas modalidades, las nanopartículas incluyen un metal de transición. La nanopartícula del catalizador del metal de transición puede ser cualquier metal de transición del bloque-d como se describe anteriormente. Además, las nanopartículas pueden incluir aleaciones y mezclas de no-aleación de metales del bloque-d en forma elemental o en forma de sal, y mezclas de estos. Tales formas de sal incluyen, sin limitación, óxidos, carburos, y nitruros. Los ejemplos no-limitantes de NPs de metal de transición incluyen Ni, Fe, Co, Mo, Cu, Pt, Au, y Ag y sales de estos, tales como acetatos y cloruros, y mezclas de estos. En algunas modalidades, el metal de transición se utiliza como un catalizador que forma CNT. Muchos de estos catalizadores de metales de transición son disponibles comercialmente con facilidad de una variedad de proveedores, incluyendo, por ejemplo, Ferrotec Corporation (Bedford, NH).

En algunas modalidades, el material de materia prima es una fuente de carbono, que cuando se utiliza en conjunto con los metales de transición mencionados anteriormente, permite la síntesis de nano estructuras tales como nanotubos de carbono (CNTs). Estos CNTs pueden ser de pared simple, de pared doble, u otros CNTs de multi-pared. Un experto en la técnica reconocerá la relación entre el tamaño de nanopartícula y el tipo de CNTs que se puede cultivar. Por ejemplo, los CNTs de pared simple normalmente son accesibles con catalizadores de nanopartículas de menos de aproximadamente 1 nm. Las condiciones de crecimiento de CNT por lo general están entre aproximadamente 500 a aproximadamente 1,000 °C, una temperatura a la cual se observa la sinterización y puede impactar el crecimiento de CNT con éxito.

Muchos tipos de sustrato, tales como el carbono y el acero inoxidable, normalmente no son sensibles al crecimiento de CNT de alto rendimiento, cuando solo una nanopartícula del catalizador se aplica a la superficie debido a los altos niveles de sinterización. Los revestimientos de barrera son útiles, sin embargo, para el crecimiento de CNT de alto rendimiento, incluso en estos sustratos desafiantes.

En la superficie de un sustrato, una nanopartícula de la capacidad del catalizador para nuclear el crecimiento de CNT puede depender de la presencia de material de revestimiento de barrera suficiente en ese lugar de la superficie del sustrato para reducir o evitar de forma sustancial la sinterización. El crecimiento de CNT se puede realizar cuando las nanopartículas del catalizador se aplican al sustrato antes del revestimiento de barrera ("orden inverso"). El beneficio de un proceso de "orden inverso" es que el revestimiento de barrera mantiene el catalizador bloqueado

sobre el sustrato, y por lo tanto permite el anclaje de los CNTs a la superficie del sustrato. Sin estar ligado a la teoría, cuando el revestimiento de barrera se aplica antes del revestimiento del catalizador, el catalizador de nanopartícula de CNT tiende a seguir el borde de ataque que conduce a la síntesis de CNT, es decir, resultados de crecimiento de punta. Los revestimientos de "orden inverso" pueden promover el crecimiento de base.

5 En algunas modalidades, la materia prima puede ser una fuente de carbono mezclada con otros gases como podría ser encontrado, por ejemplo, en un proceso de combustión. En tales modalidades, se pueden utilizar las nanopartículas incrustadas del metal de transición, tales como platino, paladio rodio, cerio, manganeso, hierro, níquel, o cobre para modular la oxidación de la fuente de carbono. El área superficial favorable al volumen de una nanopartícula puede mejorar el desarrollo catalítico en dichos procesos de combustión. Este tipo de reacción puede encontrar su aplicación, por ejemplo, en los convertidores catalíticos. También puede ser útil en diversos procesos industriales del petróleo, tales como la refinación y en operaciones de fondo del pozo para catalizar el craqueo de hidrocarburos pesados para mejorar la recuperación del petróleo, maximizando así la productividad de la formación.

15 En algunas modalidades, otros usos de nanopartículas de metales de transición incluyen la fabricación de medios de grabación magnética de alta densidad que emplean las nanopartículas de FePt. Un experto en la técnica reconocerá que la sinterización de nanopartículas de FePt es problemática cuando se intenta inducir el cambio de la fase para obtener la estructura FePt tetragonal centrada en las caras útiles. Este cambio de fase generalmente se lleva a cabo por medio del calentamiento a aproximadamente 550 °C y se logra mediante la sinterización. Los revestimientos de barrera revelados en este documento son útiles para la prevención de esta sinterización.

20 En algunas modalidades, se puede utilizar una nanopartícula de metal de transición en los procesos de desulfuración. Por ejemplo, se han utilizado los catalizadores de níquel y molibdeno en la desulfuración del betún. En tales procesos, se han empleado soportes costosos tales como óxido de uranio para evitar la sinterización durante el reciclaje del catalizador. Los métodos de la presente invención que emplean un revestimiento de barrera se pueden emplear para evitar dicha sinterización, evitando al mismo tiempo el uso de materiales de soporte costosos.

25 En algunas modalidades, se puede utilizar una nanopartícula de metal de transición en procesos de producción de gas de síntesis. Se ha determinado que la sinterización de CeO<sub>2</sub> en catalizadores de Rh-CeO<sub>2</sub> limita el uso de este sistema de catalizador. El revestimiento de barrera empleado en los métodos revelados en este documento se puede utilizar para evitar esta sinterización y mejorar la biomasa para la transformación de gas de síntesis, por ejemplo.

30 En algunas modalidades, las nanopartículas pueden incluir otros materiales que contienen otros metales tales como cerámicas, por ejemplo, óxidos, carburos, boruros, de zinc, titanio, aluminio. También se pueden utilizar, otros materiales que no contienen metales de transición tales como arcillas, silica, silicatos, aluminosilicatos.

35 Cualquiera de las nanopartículas mencionadas anteriormente pueden variar en tamaño de entre aproximadamente 0.1 nm a aproximadamente 100 nm. En algunas modalidades, el tamaño de las nanopartículas pueden estar en un rango de entre aproximadamente 1 a aproximadamente 75 nm, y entre aproximadamente 10 a 50 nm en otras modalidades. En algunas modalidades, el tamaño de las nanopartículas está en un rango de entre aproximadamente 0.1 a aproximadamente 1 nm. En otras modalidades, el tamaño de las nanopartículas está en un rango de entre aproximadamente 2 a aproximadamente 10 nm. En incluso modalidades adicionales, el tamaño de las nanopartículas está en un rango de entre aproximadamente 10 a aproximadamente 20 nm, de entre aproximadamente 20 a aproximadamente 30 nm, de entre aproximadamente 30 a aproximadamente 40 nm, de entre aproximadamente 40 a aproximadamente 50 nm, de entre aproximadamente 50 a aproximadamente 60 nm, de entre aproximadamente 60 a aproximadamente 70 nm, de entre aproximadamente 70 a aproximadamente 80 nm, de entre aproximadamente 80 a aproximadamente 90 nm, y de entre aproximadamente 90 a aproximadamente 100 nm, incluyendo todos los valores en el medio. La elección de tamaño puede depender de la aplicación. En los procesos catalíticos, como se describe anteriormente, puede ser deseable utilizar partículas más pequeñas para beneficiarse de la mayor área superficial al volumen. Más generalmente, en la escala de nanopartículas, un experto en la técnica reconocerá la naturaleza cuantificada de las propiedades de las nanopartículas y que un apropiado tamaño se puede determinar a través de las consideraciones y cálculos teóricos. Por ejemplo, se puede diseñar un tamaño de partícula particular para absorber longitudes de onda de radiación específicas.

50 La velocidad de sinterización de una nanopartícula metálica puede variar dependiendo del sustrato sobre el cual está dispuesto. Sin embargo, empleando los revestimientos de barrera en los métodos de la presente invención, se puede utilizar cualquier tipo de sustrato. Por ejemplo, el sustrato puede incluir un metal, una cerámica, una oblea de silica, una fibra, una hoja de grafito, plásticos de alta temperatura, tales como poliimidas, PEEK, PEI.

55 En algunas modalidades, la presente invención provee un método que incluye: (a) depósito de una pluralidad de nanopartículas sobre al menos una superficie de un sustrato; (b) depósito de conformación de un revestimiento de barrera sobre el sustrato y al menos una porción de cada una de la pluralidad de nanopartículas, que crea una porción incrustada de cada una de la pluralidad de nanopartículas; el revestimiento de barrera se provee en forma

líquida; y (c) el curado completo del revestimiento de barrera. La pluralidad de nanopartículas está en contacto superficial con el sustrato en dichas modalidades, y la porción incrustada de cada una de la pluralidad de nanopartículas está en contacto continuo con el revestimiento de barrera curado. Este se describe anteriormente como proceso de "orden inverso" y se muestra gráficamente en la Figura 2. En esta configuración, el revestimiento de barrera también puede evitar la aglomeración de la pluralidad de nanopartículas cuando se expone al calor, u otros procesos que pueden causar la sinterización. Como se describe anteriormente, el espesor del revestimiento de barrera puede ser aproximadamente el mismo o ligeramente menor del diámetro efectivo de la pluralidad de nanopartículas permitiendo que la pluralidad de nanopartículas mantenga una porción expuesta de su superficie. Alternativamente el espesor del revestimiento de barrera puede ser mayor que el diámetro efectivo de la pluralidad de nanopartículas. En algunas modalidades, se pueden utilizar los métodos descritos anteriormente para la manipulación después del revestimiento de barrera cuando el revestimiento de barrera encapsula las nanopartículas completamente.

Cuando se emplea el proceso de "orden inverso", el sustrato se puede tratar con un plasma antes de depositar la pluralidad de nanopartículas. Esto puede proveer la superficie del sustrato expuesta con buenas características de humectación como se describe anteriormente. Del mismo modo, la etapa de deposición del revestimiento de barrera se puede lograr por medio de una técnica seleccionada de revestimiento por inmersión y pulverización como se describe anteriormente. Además, cualquiera de las aplicaciones, condiciones y consideraciones generales anteriores aplican igualmente a los métodos de "orden inverso" de la invención.

Los métodos de la invención se pueden utilizar para producir un artículo que incluye un sustrato que tiene un revestimiento de barrera de conformación dispuesto sobre al menos una Superficie del sustrato y una pluralidad de nanopartículas incrustadas en el revestimiento de barrera. La función del revestimiento de barrera puede ser para evitar la aglomeración de la pluralidad de nanopartículas cuando se somete a calor u otros procesos químicos y/o físicos.

El espesor del revestimiento de barrera en los artículos de la invención puede ser aproximadamente el mismo o ligeramente menor del diámetro efectivo de dicha pluralidad de nanopartículas, permitiendo que dicha pluralidad de nanopartículas mantengan una porción expuesta de su superficie cuando dichas nanopartículas, opcionalmente, estén en contacto superficial con el sustrato. En particular las modalidades, la pluralidad de nanopartículas incrustadas están en contacto superficial con el sustrato. Los artículos de la invención pueden incluir un sustrato es decir un metal, cerámica, oblea de sílica, fibra, hoja de grafito, y plástico de temperatura alta, como se describe anteriormente.

Cualquiera de los tipos y tamaños de las nanopartículas descritos anteriormente se puede utilizar en conexión con los artículos de la invención. En algunas modalidades, los artículos de la invención incluyen, materiales compuestos que tienen un material de matriz y nanotubos de carbono infundidos a una fibra. En aplicaciones de la combustión y catalizador relacionado, los artículos de la invención incluyen a) convertidores catalíticos, b) lechos de reacción de catalizador utilizado en la refinación, la producción de gas de síntesis, desulfuración y similares, c) herramientas del fondo del pozo utilizadas en la recuperación del petróleo, y d) medios de almacenamiento de alta densidad.

Se entiende que las modificaciones que no afectan sustancialmente la actividad de las diversas modalidades de esta invención también se incluyen dentro de la definición de la invención, proporcionada en este documento. En consecuencia, los siguientes ejemplos tienen la intención de ilustrar pero no de limitar la presente invención.

#### 40 EJEMPLO I

Este ejemplo muestra como una capa de barrera se puede utilizar en una estructura de compuesto de fibra de cerámica para evitar la sinterización de las nanopartículas de hierro aplicadas a la superficie de la fibra de cerámica para mejorar las características del control de firma.

La Figura 14 representa el sistema **400** para producir un compuesto de fibra de cerámica de alta temperatura con características mejoradas del control de firma, de acuerdo con la modalidad ilustrativa de la presente invención. El sistema **400** incluye una fibra de cerámica **402**, baño de solución de revestimiento de barrera **404**, baño de solución de nanopartícula **406**, sistema de curado de revestimiento **408**, sistema de enrollado de filamentos **410**, y un sistema de infusión de resina **412**, interrelacionados como se muestra.

La fibra de cerámica **402** utilizada es una estopa de fibra Silicon Carbide Sylramic™ (1600 denier - diámetro de 10 micras) (COI Ceramics, Inc).

Un revestimiento de barrera **404**, que consiste de la solución Starfire SMP-10, RD-212a se aplica a la fibra de cerámica **402** a través de un proceso por inmersión. Se utiliza una solución diluida de 1 parte de SMP-10 y 10 partes de alcohol isopropílico en el proceso por inmersión para aplicar un revestimiento de espesor de 2-4 nm.



La solución de nanopartículas **406** utilizada es GTP 9700 (NanoChemonics), una nanopartícula de óxido de hierro mezclada en una solución de tolueno. La solución de nanopartículas se utiliza para aplicar una distribución uniforme de nanopartículas de óxido de hierro sobre la superficie del revestimiento de barrera **404**. Las soluciones que contienen menos de 10% de óxido de hierro en peso se utilizan para crear los revestimientos de nanopartículas con nanopartículas espaciadas 20-40 nm.

El sistema de curado del revestimiento **408** consiste de un grupo de calentadores utilizados para curar el revestimiento combinado de barrera y la nanopartícula **409**. La fibra revestida se expone a una temperatura de 200 °C, durante 2 horas junto con un catalizador de platino para ayudar en el proceso de curado.

El revestimiento curado bloquea las nanopartículas en posición, y la fibra revestida se enrolla en un componente utilizando el sistema de enrollado de filamentos **410**.

A continuación, el componente enrollado de filamentos **411** se infunde con una matriz de bismaleimida utilizando el sistema de infusión de resina **412**.

La estructura final del compuesto de fibra de cerámica curado a alta temperatura **413** es capaz de soportar una exposición breve de alta temperatura, tan alta como 600 °C mientras que conserva las características del control de firma que se imparten debido al revestimiento de nanopartícula de óxido de hierro disperso. Este revestimiento de nanopartículas no será sinterizado como un resultado de su interacción con el revestimiento de barrera curado.

## EJEMPLO II

Este ejemplo muestra como los nanotubos de carbono (CNTs) se pueden cultivar sobre la superficie de una fibra de carbono utilizando un revestimiento de barrera para evitar la sinterización del catalizador de la nanopartícula de hierro.

La Figura 15 representa el sistema **500** para producir CNTs en fibra de carbono (34-700 estopa de fibra de carbono sin encolar 12k con un valor tex de 800 - Grafil Inc., Sacramento, CA) de acuerdo con la modalidad ilustrativa de la presente invención. El sistema **500** incluye una estación para tensionar y distribuir el material de fibra de carbono **505**, estación de tratamiento con plasma **515**, estación de aplicación del revestimiento de barrera **520**, estación de aire seco **525**, estación de aplicación del catalizador **530**, estación de evaporación del solvente **535**, estación de crecimiento de CNT **540**, y bobina de absorción de material de fibra de carbono **550**, interrelacionado como se muestra.

La estación de tensión y distribución **505** incluye la bobina de distribución **506** y el tensor **507**. La bobina de distribución ofrece un material de fibra de carbono sin encolar **560** para el proceso; la fibra se tensa con el tensor **507**. Para este ejemplo, la fibra de carbono se procesa en una velocidad de la línea de 2 pies/min (aproximadamente 0.6 m/min).

La fibra sin colar **560** se envía a la estación del tratamiento con plasma **515**. Para este ejemplo, el tratamiento con plasma atmosférico se utiliza de una manera "aguas abajo" a una distancia de 1mm del material de fibra de carbono extendido. La materia prima gaseosa se compone de 100% de helio.

La fibra mejorada de plasma **565** se envía a la estación de revestimiento de barrera **520**. En este ejemplo ilustrativo, una solución de revestimiento de barrera a base de siloxano, se emplea en una configuración del revestimiento por inmersión. La solución es "Accuglass T-11 Spin-On Glass" (Honeywell International Inc., Morristown, NJ) diluida en alcohol isopropílico mediante una velocidad de dilución de 40 a 1 en volumen. El espesor del revestimiento de barrera resultante sobre el material de fibra de carbono es aproximadamente 40 nm. El revestimiento de barrera se puede aplicar a temperatura ambiente en el entorno ambiental.

La fibra de carbono con revestimiento de barrera **590** se envía a la estación de aire seco **525** para el curado parcial del revestimiento de barrera a nanoescala. La estación de aire seco envía una corriente de aire caliente a través de toda la extensión de fibra de carbono. Las temperaturas empleadas pueden estar en el rango de 100°C a aproximadamente 500°C.

Después del secado con aire, la fibra de carbono con revestimiento de barrera **590** se envía a la estación de aplicación del catalizador **530**. En este ejemplo, se emplea una solución de catalizador formadora de CNT basado en óxido de hierro en una configuración de revestimiento por inmersión. La solución es "EFH-1" (Ferrotec Corporation, Bedford, NH) diluida en hexano mediante una velocidad de dilución de 200 a 1 en volumen. Una monocapa de revestimiento del catalizador se logra sobre el material de fibra de carbono. Antes de la dilución "EFH-1" tiene una concentración de nanopartículas que oscila de 3-15% en volumen. Las nanopartículas de óxido de hierro están compuestas por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y tienen un diámetro de aproximadamente 8 nm.

El material de fibra de carbono cargado con el catalizador **595** se envía a la estación de evaporación del solvente **535**. La estación de evaporación del solvente envía una corriente de aire a través de toda la extensión de fibra de carbono. En este ejemplo, se puede emplear aire a temperatura ambiente con el fin de evaporar todo el hexano que se deja sobre el material de fibra de carbono cargado con el catalizador.

5 Después de evaporar el solvente, la fibra cargada con el catalizador **595** finalmente se hace avanzar a la estación de crecimiento de CNT **540**. En este ejemplo, se utiliza un reactor rectangular con una zona de crecimiento de 12 pulgadas para emplear el crecimiento de CVD a presión atmosférica. 98.0% del flujo de gas total es un gas inerte (Nitrógeno) y el otro 2.0% es la materia prima de carbono (acetileno). La zona de crecimiento se mantiene a 750°C. Para el reactor rectangular mencionado anteriormente, 750°C es una temperatura de crecimiento relativamente alta.  
10 La adición del revestimiento de barrera evita la sinterización de la nanopartícula del catalizador a temperaturas de crecimiento de CNT, lo que permite un crecimiento de CNT de alta densidad efectivo, sobre la superficie de la fibra de carbono.

La fibra con revestimiento de CNT **597** se enrolla sobre la bobina de absorción de fibra **550** para el almacenamiento. La fibra con revestimiento de CNT **597** está cargada con CNTs de aproximadamente 50 mm de longitud y entonces  
15 está lista para utilizar en los materiales compuestos.

Se debe entender que las modalidades descritas anteriormente son solamente ilustrativas de la presente invención y que muchas variaciones de las modalidades descritas anteriormente se pueden idear por los expertos en la técnica sin apartarse del alcance de la invención. Por ejemplo, en esta Especificación, numerosos detalles específicos se proveen con el fin de proveer una descripción completa y entendimiento de las modalidades ilustrativas de la  
20 presente invención. Los expertos en la técnica reconocerán, sin embargo, que la invención se puede practicar sin uno o más de los detalles, o con otros procesos, materiales, componentes, etc.

Adicionalmente, en algunos casos, las estructuras bien conocidas, materiales, u operaciones no se muestran o describen con detalle para evitar oscurecer los aspectos de las modalidades ilustrativas.

Se entiende que las diversas modalidades mostradas en las Figuras son ilustrativas, y no se dibujan necesariamente a escala. La referencia a lo largo de la especificación a "la modalidad" o "una modalidad" o "algunas modalidades" significa que un aspecto, estructura, material, o característica particular descrita en conexión con las modalidad(es) se incluye en al menos una modalidad de la presente invención, pero no necesariamente todas las modalidades. En consecuencia, las presencias de la frase "en la modalidad," "en una modalidad," o "en algunas modalidades" en diversos lugares a lo largo de la Especificación no son necesariamente todo lo referente a la misma modalidad.  
25 Adicionalmente, los rasgos, estructuras, materiales, o características particulares se pueden combinar de cualquier  
30 manera apropiada en una o más modalidades.

**REIVINDICACIONES**

- 1.** Un sistema de síntesis de nanotubos de carbono (CNT) sobre un material de fibra que comprende:
- un sistema de tratamiento de superficie adaptado para modificar la superficie del material de fibra, para recibir un revestimiento de barrera bajo la cual los nanotubos de carbono van a ser cultivados;
- 5 un sistema de aplicación del revestimiento de barrera aguas abajo del sistema de tratamiento de superficie adaptado para aplicar el revestimiento de barrera a la superficie del material de fibra tratado; y
- un sistema de curado del revestimiento de barrera aguas abajo del sistema de aplicación del revestimiento de barrera para curar parcialmente el revestimiento de barrera aplicado para mejorar la recepción de las nanopartículas del catalizador del crecimiento de CNT.
- 10 **2.** El sistema de la reivindicación 1, que además comprende un sistema de aplicación del catalizador para depositar las nanopartículas del catalizador del crecimiento de CNT.
- 3.** El sistema de la reivindicación 2, en donde dichas nanopartículas del catalizador del crecimiento de CNT comprenden hierro.
- 15 **4.** El sistema de la reivindicación 2, en donde el sistema de aplicación del catalizador y el sistema de aplicación del revestimiento de barrera se configuran para el depósito simultáneo de nanopartículas del catalizador y el revestimiento de barrera.
- 5.** El sistema de la reivindicación 2, en donde el sistema de aplicación del catalizador está aguas arriba del sistema de revestimiento de barrera.
- 20 **6.** El sistema de la reivindicación 2, en donde el sistema de aplicación del catalizador está aguas abajo del sistema de revestimiento de barrera.
- 7.** El sistema de la reivindicación 2, que además comprende un sistema de crecimiento de CNT que comprende una cámara de crecimiento de CNT equipada con un suministro de materia prima de carbono para el crecimiento de nanotubos de carbono de deposición química de vapor (CVD) o CVD mejorado con plasma.
- 25 **8.** El sistema de la reivindicación 7, configurado para la síntesis continua de nanotubos de carbono sobre el material de fibra, en donde el material de fibra se provee en longitudes enrollables sobre un carrete o mandril a partir de un sistema de distribución aguas arriba del sistema de tratamiento de superficie y en donde el material de fibra se vuelve a enrollar aguas abajo del sistema de crecimiento de CNT.

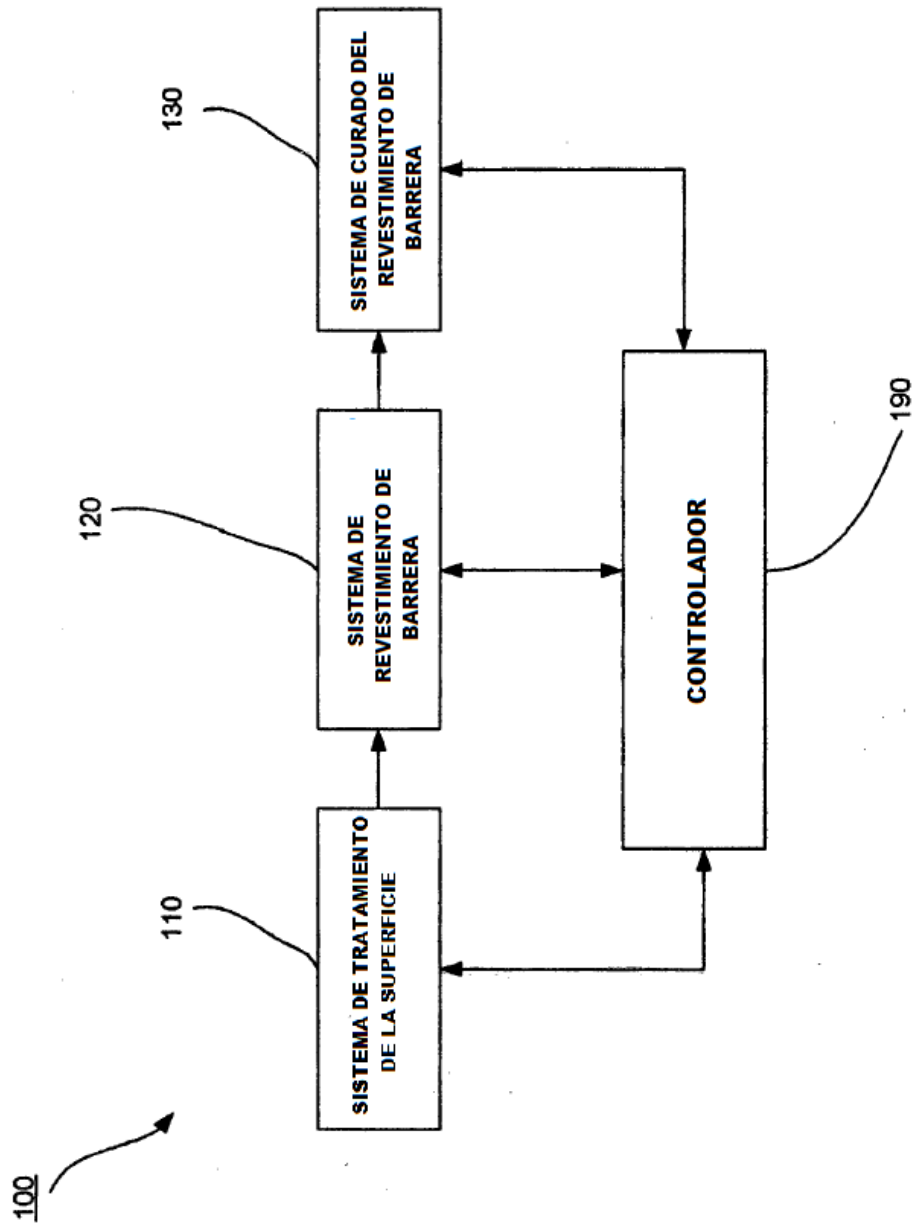
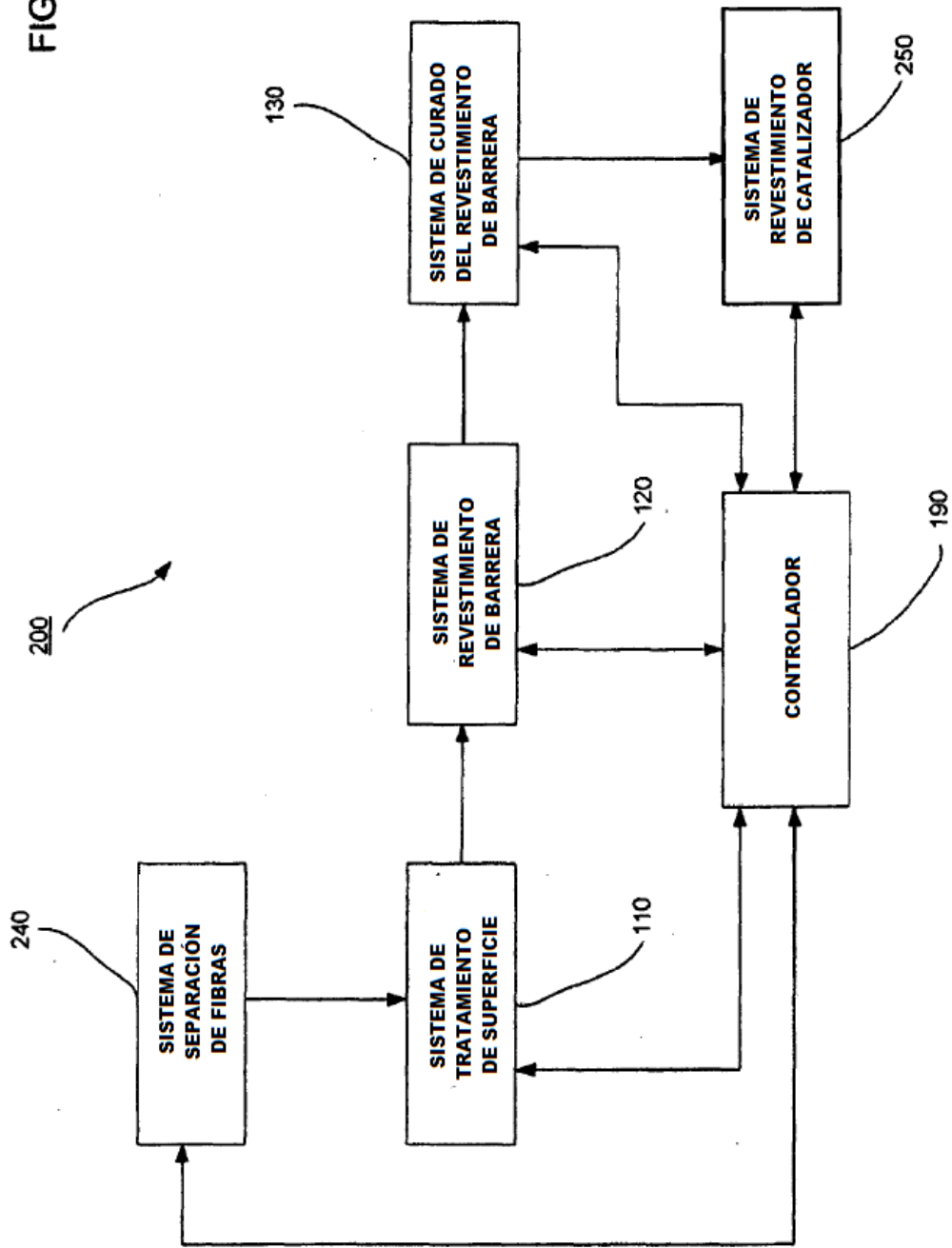


FIG. 1

FIG. 2



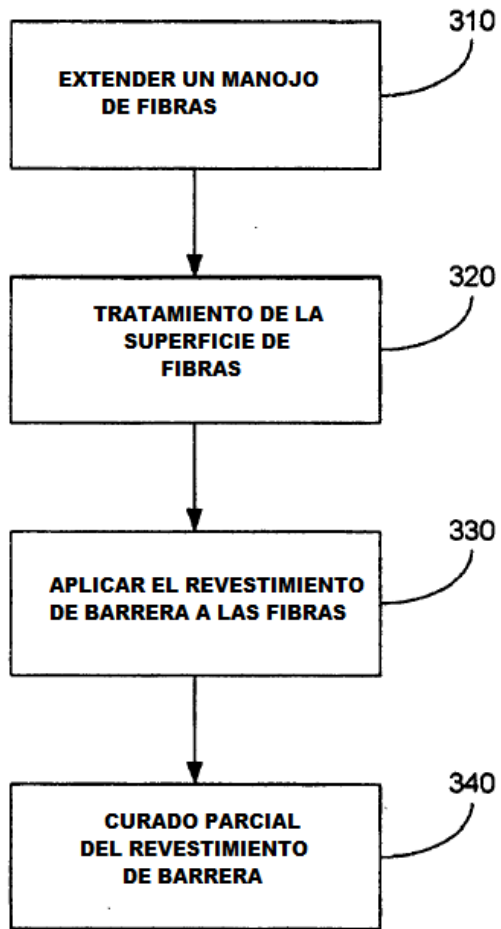


FIG. 3

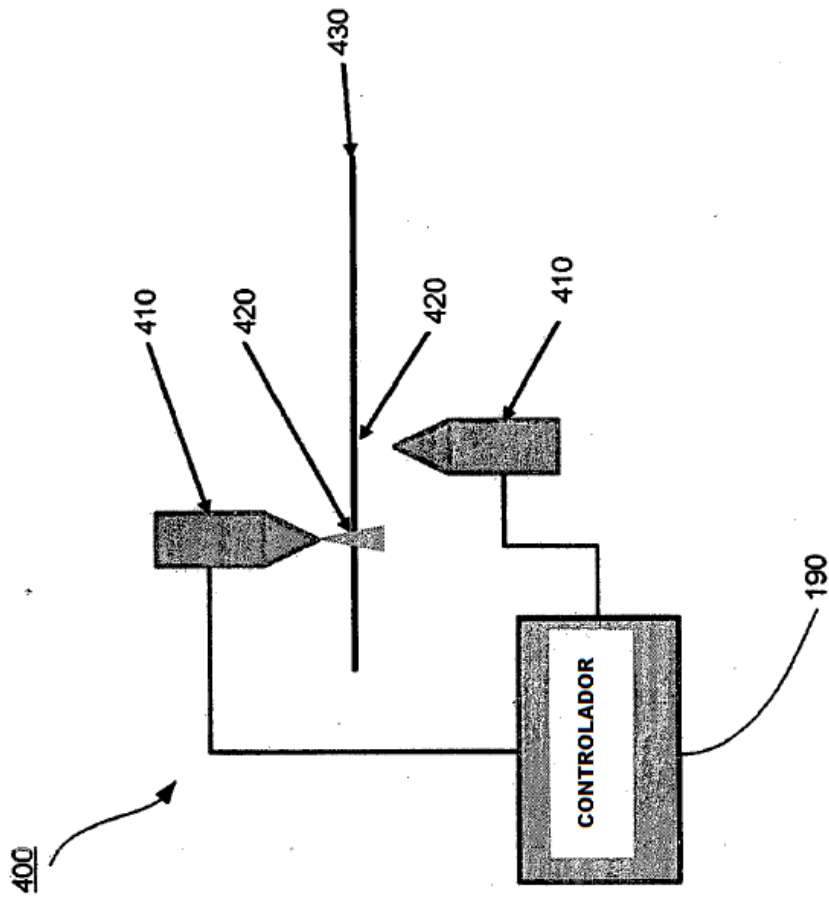


FIG. 4

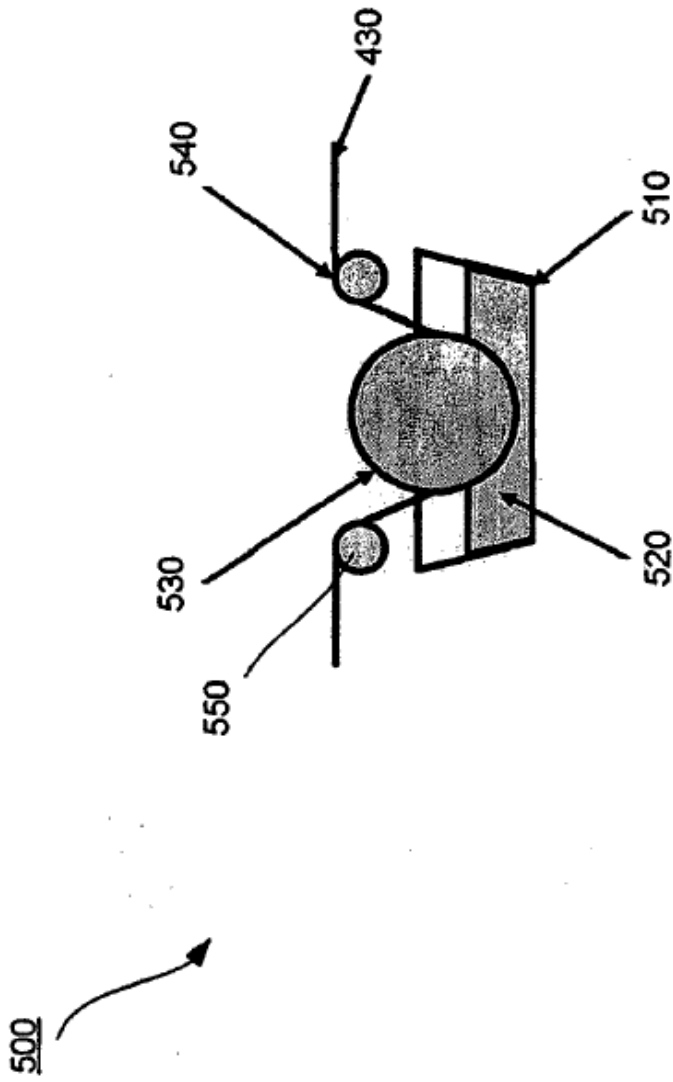


FIG. 5



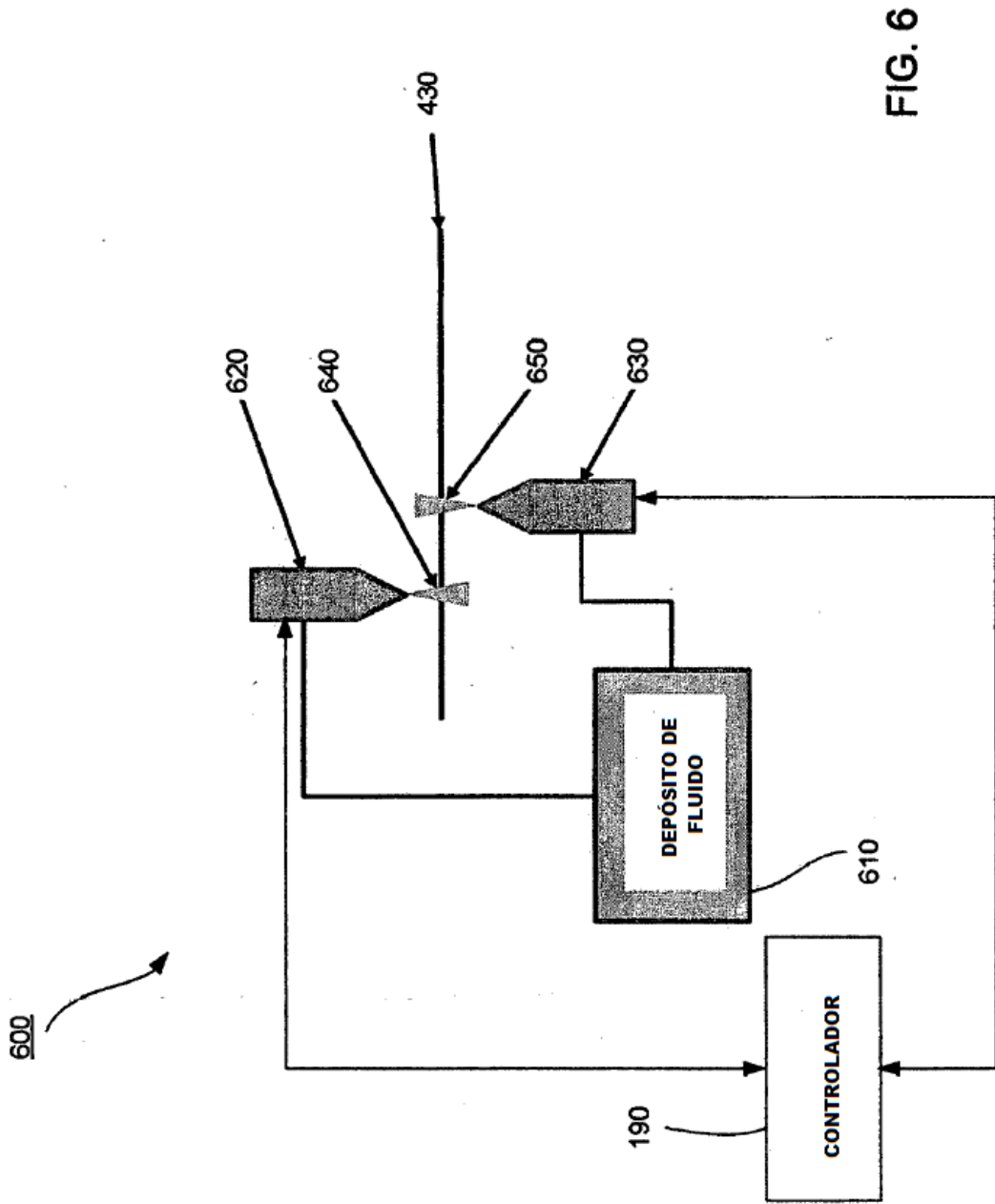
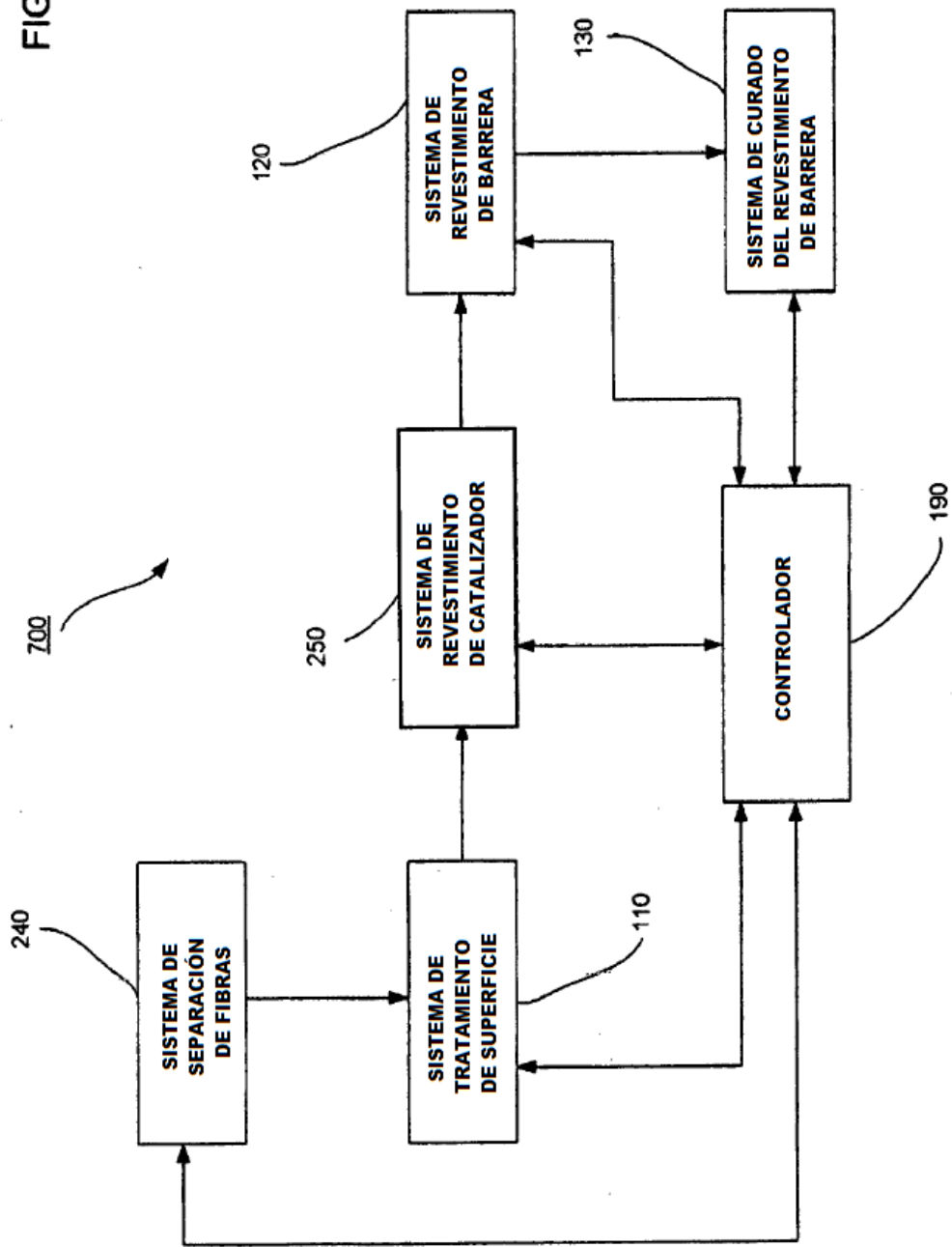


FIG. 6

FIG. 7



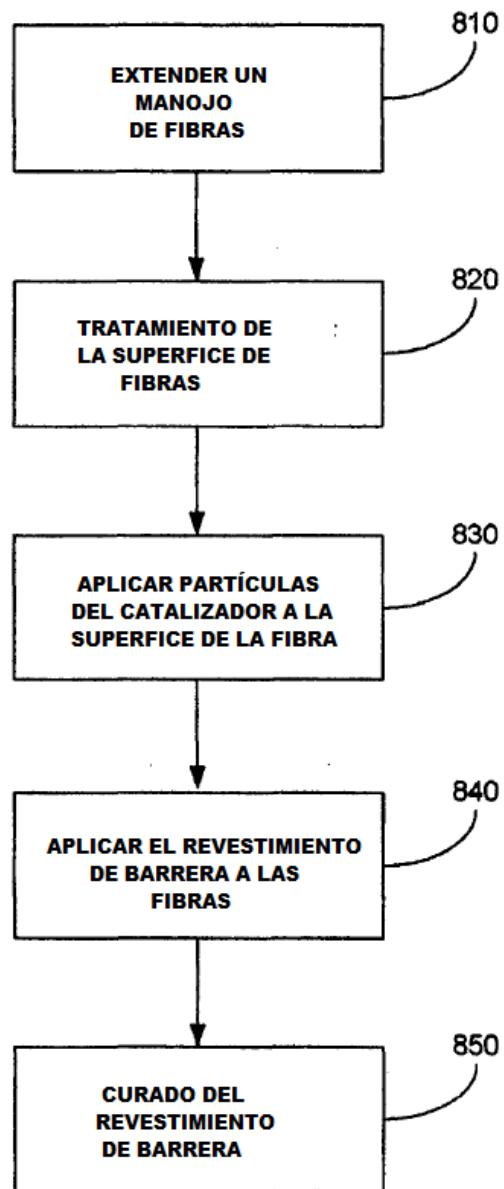


FIG. 8

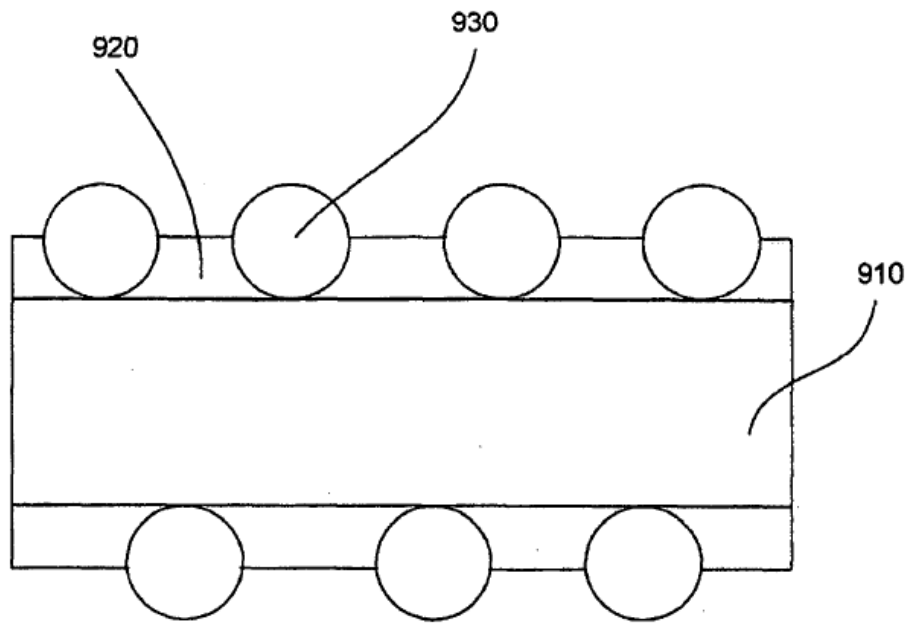


FIG. 9

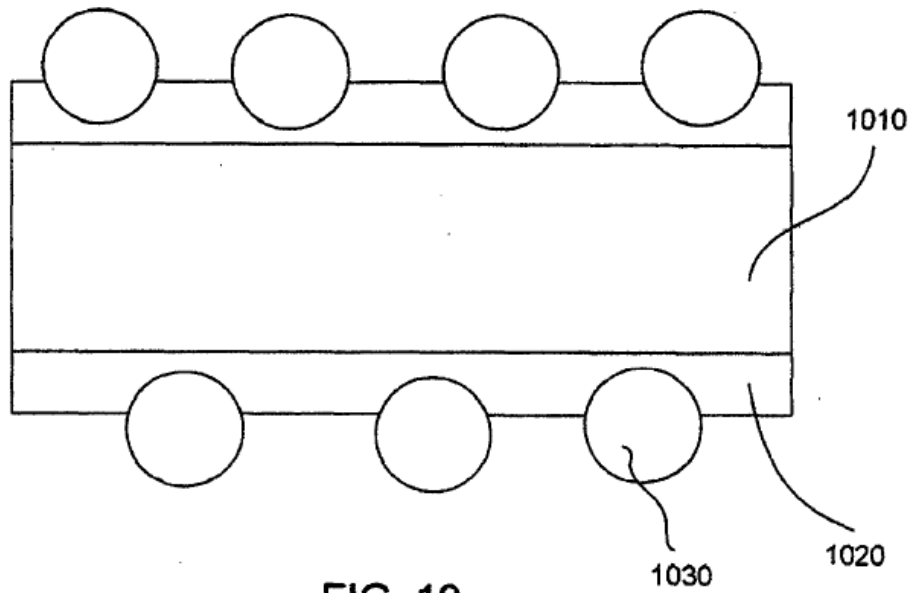
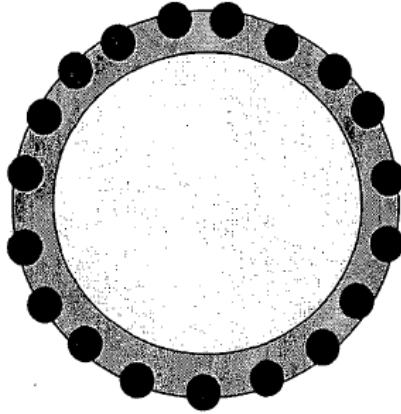
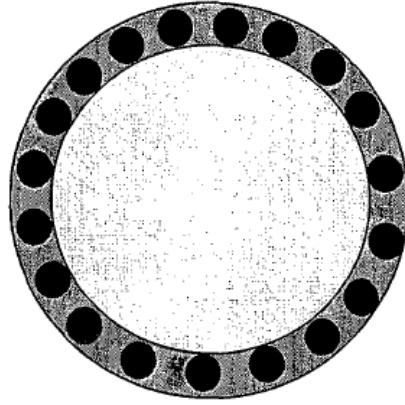


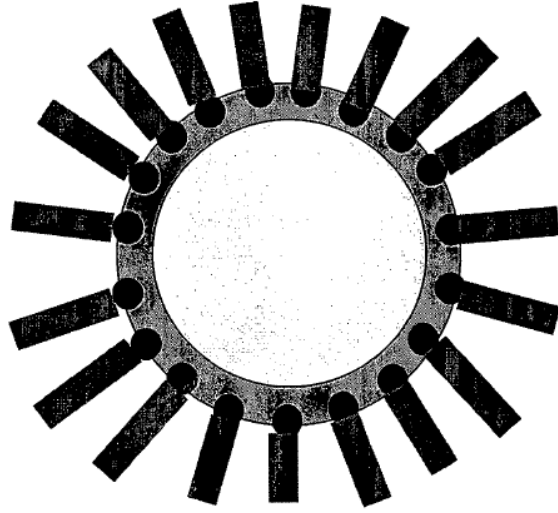
FIG. 10



**Figura 11**



**Figura 12**



**Figura 13**

