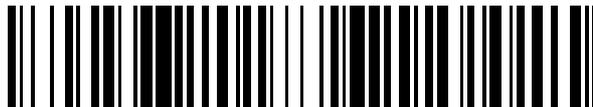


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 686**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/18** (2006.01)

**C01B 33/04** (2006.01)

**C01B 33/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2012 E 12723643 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2714590**

54 Título: **Instalación y método para la funcionalización de material en forma de partículas y productos en polvo**

30 Prioridad:

**23.05.2011 EP 11167044**

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

**03.07.2015**

73 Titular/es:

**NANOCYL S.A. (100.0%)  
Rue de l'Essor 4  
5060 Sambreville, BE**

72 Inventor/es:

**LUIZI, FRÉDÉRIC;  
MINEA, TIBERIU MARIAN;  
LUCAS, STÉPHANE;  
AMADOU, JULIEN;  
USOLTSEVA, ANNA y  
RIGAU, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 539 686 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

Instalación y método para la funcionalización de material en forma de partículas y productos en polvo.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un método para la funcionalización de material en forma de partículas y productos en polvo tales como, por ejemplo, negro de carbón, fibras de vidrio, fibras de carbono y en particular nanotubos de carbono. La presente invención también se refiere a un reactor de plasma capaz de funcionalizar estos productos.

**Estado de la técnica**

10 El material en forma de partículas y los sustratos en polvo con frecuencia se usan como aditivos para materiales compuestos a base de polímeros reforzados. En particular las fibras, polvos y nanopartículas pueden mejorar las propiedades físicas de materiales compuestos a base de polímeros.

15 Entre la variedad de partículas, los nanotubos de carbono (los CNT, por sus siglas en inglés) son particularmente prometedores debido a sus propiedades mecánicas y físicas únicas. Sin embargo, el uso de nanotubos de carbono en materiales compuestos a base de polímeros ahora está aún limitado debido a la naturaleza no reactiva de su superficie y la aglomeración de los CNT en estructuras de tamaño de micrómetros (tales como haces, esferas, etc.) durante su crecimiento. Para superar estos problemas, se ha demostrado que es eficaz una funcionalización (modificación) de los CNT mediante cambio de la composición de su superficie vía la introducción de otros elementos o grupos de elementos (grupos funcionales).

20 La funcionalización de los nanotubos de carbono puede mejorar su solubilidad y procesabilidad y permitirá combinar las propiedades únicas de los nanotubos de carbono con las de otros tipos de materiales. Se pueden usar nuevos enlaces químicos creados durante el procedimiento de funcionalización para adaptar la interacción de los nanotubos con disolventes o matrices poliméricas.

25 La funcionalización de los nanotubos de carbono normalmente empieza con la introducción de grupos que contienen O (principalmente grupos carboxílicos), que proporciona además un acceso a un gran número de explotaciones funcionales por transformación de las funciones carboxílicas y proporciona grupos de anclaje para modificación adicional.

La introducción de grupos que contienen O en la estructura de los CNT se puede realizar mediante métodos en fase líquida y en fase gaseosa.

30 El tratamiento oxidativo en fase líquida de los nanotubos de carbono se realiza normalmente usando ácido nítrico en ebullición, ácido sulfúrico o una mezcla de ambos. Se puede usar también una disolución denominada "piraña" (mezcla de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno). Estos métodos tienen una baja eficacia de funcionalización, crean defectos en la estructura de los CNT, disminuyen su longitud, aumentan espectacularmente la densidad del material y producen cantidades considerables de desechos ácidos tóxicos.

35 Los procedimientos oxidativos en fase gas se basan en el tratamiento de los nanotubos de carbono con oxígeno, ozono o aire a temperaturas elevadas. Las principales desventajas de este tipo de funcionalización son temperaturas de procedimiento altas que conducen a la creación de defectos en la estructura del nanotubo. Además, este tipo de procedimiento requiere una purificación preliminar para retirar las trazas de catalizadores de metal que puedan catalizar la reacción de los CNT con O<sub>2</sub> u O<sub>3</sub>.

40 La funcionalización en fase gas también se puede realizar usando tratamiento mecano-químico mediante molino de bolas de nanotubos en diferentes atmósferas reactivas tales como H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y/o Cl<sub>2</sub>. Sin embargo, la funcionalización mecano-química también da como resultado la considerable densificación de los CNT y la formación de defectos estructurales.

45 A diferencia de los métodos mencionados anteriormente, el método de funcionalización basado en el tratamiento con plasma es un procedimiento a baja temperatura que es muy eficaz, no contaminante y que puede proporcionar un amplio intervalo de grupos funcionales. Así, para aplicaciones industriales debería ser preferido un procedimiento de funcionalización con plasma a otros métodos mencionados previamente.

50 Un plasma es un gas o vapor ionizado parcialmente o completamente que comprende elementos en diversos estados de excitación. Esto incluye todas las moléculas que no están en un estado fundamental. Dicho plasma se puede crear y mantener mediante campos electromagnéticos. Debido a la exposición del campo electromagnético, las especies activas de plasma tales como iones y radicales libres se forman por colisiones entre moléculas de la fase gaseosa y electrones libres. El plasma resultante consta de iones, electrones libres, radicales libres, especies en un estado excitado, fotones y especies estables neutras. Los radicales libres reaccionan con la superficie de los materiales tratados de manera diferente dependiendo de la naturaleza del gas y la química de la superficie del

material.

5 Dependiendo de la presión del gas, el plasma puede estar a presión atmosférica o a presión baja. El intervalo de presión por debajo de aproximadamente  $10^3$  Pa se designa como plasma de baja presión. Una de las ventajas más importantes del plasma de baja presión es que las reacciones que requieren temperaturas elevadas a presión atmosférica típicamente tienen lugar a cerca de la temperatura normal en condiciones de plasma de baja presión. Este fenómeno es debido al hecho de que a pesar de las bajas temperaturas del gas, las altas temperaturas de los electrones se realizan en plasma de baja presión debido al camino óptico libre aumentado. Otra ventaja del plasma de baja presión es que el tratamiento tiene lugar a vacío, es decir, en un entorno controlado de manera precisa. Debido a este hecho, el tratamiento con plasma de baja presión presenta mayor repetitividad en comparación con el procedimiento de plasma atmosférico. Debido a estas ventajas, los plasmas de baja presión han encontrado amplias aplicaciones en tratamiento de materiales (M. A. Lieberman, A. J. "Principles of plasma discharges and materials processing", Nueva York, Wiley, 1.994). Se puede formar plasma de baja presión por aplicación de una corriente continua (CC), baja frecuencia (50 Hz), radiofrecuencia (RF) (40 kHz, 13,56 MHz) o campo eléctrico de microondas (GHz) por un par o una serie de electrodos.

10 Los dispositivos de plasma de radiofrecuencias (RF) usan en general ondas electromagnéticas de 13,56 MHz puesto que esta banda de frecuencia está dedicada a la investigación y no afecta a las telecomunicaciones.

15 Los tratamientos de plasma se pueden conseguir a diversas presiones de gas en diversos reactores. En el caso de polvos tales como negro de carbón, grafito o nanotubos de carbono, es deseable un tratamiento uniforme de cada partícula pero es difícil de obtener. Esto es principalmente debido a distribuciones de tamaño de partícula y a la aglomeración de las partículas.

20 En la técnica anterior, se han desarrollado reactores de vibración y de lecho fluidizado para funcionalizar nanotubos de carbono (los CNT) con grupos que contienen O por tratamiento con plasma usando campos eléctricos de alta frecuencia. La desventaja de un reactor de lecho fluidizado que trabaja de manera continua se encuentra en el hecho de que el tiempo de permanencia de cada partícula tratada en el reactor es de hecho desconocido e incontrolable.

25 El documento de patente internacional WO 2010/081747A describe un reactor de lecho fluidizado de una forma particular, que comprende un ensanchamiento de la sección en el reactor, donde tiene lugar el tratamiento con plasma del polvo.

30 Felten et al. (Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, y CF<sub>4</sub> treatments, Journal of Applied Physics, vol. 98 (2.005), páginas 74.308-1 a 74.308-9), describe un reactor horizontal en el que se introduce el polvo de nanotubos unido a una cinta Scotch para tratamiento de plasma.

Naseh et al. (Fast and clean funcionalization of carbon nanotubes by dielectric barrier discharge plasma in air compared to acid treatment, Carbon, vol. 98 (2.010), páginas 1.369-1.379), se refieren a reactores de lecho fijo en que se templan nanotubos de carbono para tratamiento de plasma de descarga de barrera dieléctrica.

35 Utegulov et al. (Funcionalization of single-walled carbon nanotubes using isotropic plasma treatment: resonant Raman spectroscopy study, Journal of Applied Physics, vol. 97 (2.005), páginas 104.324-1 a 104.324-4), describen reactores agitados en los que se introduce el polvo de nanotubos de carbono desde el fondo.

#### **Objetos de la invención.**

40 La presente invención tiene por objeto proporcionar un reactor de plasma y un método que no presente las desventajas de la técnica anterior.

La presente invención tiene por objeto en particular proporcionar un método que permita que el polvo caiga por gravedad a través de la zona de reacción que contiene especies activas creadas por el plasma a baja presión, que garantice un tiempo de permanencia específico y un tratamiento controlado.

#### **Sumario de la invención**

45 La presente invención describe un método continuo para la funcionalización de un producto pulverulento en un reactor de plasma que comprende las etapas de:

- generar un plasma en un reactor vertical;

- poner las partículas en contacto con dicho plasma permitiendo que dichas partículas caigan por gravedad desde la parte superior a la parte baja del fondo de dicho reactor.

50 Las realizaciones preferidas de la presente invención describen al menos una o una combinación apropiada de las siguientes características:

- el método continuo comprende las etapas de introducir dicho producto pulverulento en el reactor de plasma por una cámara de cierre de entrada y recuperar un producto pulverulento funcionalizado en una cámara de cierre de salida sin suspensión de ninguna de las etapas;
- el producto pulverulento comprende nanotubos de carbono;
- 5 - la presión del plasma es menor que 10 Pa, preferiblemente menor que 1 Pa y lo más preferiblemente menor que 0,8 Pa;
- las moléculas para la generación del plasma se introducen en la parte superior del reactor de plasma;
- el reactor vertical presenta una sección transversal constante;
- 10 - el plasma se genera por una frecuencia de 13,56 MHz y una potencia entre 100 y 1.000 vatios, preferiblemente entre 200 y 600 vatios;
- las moléculas consideradas para la generación del plasma son: argón (Ar), helio (He), nitrógeno (N<sub>2</sub>), oxígeno (O<sub>2</sub>), hidrógeno (H<sub>2</sub>), agua (H<sub>2</sub>O), amoníaco (NH<sub>3</sub>), tetrafluorometano (CF<sub>4</sub>), alilamina (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), ácido acrílico (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), isopreno (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), hexametildisiloxano (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>), isopreno (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH) y etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) y en particular las moléculas se seleccionan de los grupos que consisten en gases inertes tales como argón (Ar), helio (He); gases que contienen nitrógeno tales como nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>), amoníaco (NH<sub>3</sub>); gases que contienen oxígeno tales como oxígeno (O<sub>2</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>); alcanos tales como, por ejemplo, etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>); alquenos tales como, por ejemplo, etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); alquilos tales como, por ejemplo acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); monómeros tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>); ácidos carboxílicos con la fórmula R-COOH, donde R es algún grupo funcional monovalente y R puede ser saturado, por ejemplo ácido propanoico (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) o insaturado, por ejemplo ácido acrílico (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>); aminas tales como alquilaminas, por ejemplo metilamina (CH<sub>5</sub>N), heptilamina (C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N), butilamina (C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N), propilamina (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N), 1,3-diaminopropano o alilaminas tales como alilamina (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N); amidas tales como, por ejemplo, dimetilformamida (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO), alcoholes tales como metanol (CH<sub>3</sub>OH), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), alcohol alílico (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OH), alcohol isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH), 1-propanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH), alcohol propargílico (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>OH), alcohol furfúrico (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>H), isobutanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH); silanos y sus derivados; siloxanos y sus derivados tales como hexametildisiloxano (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>); halógenos y sus derivados, tales como fluorocarbonos, por ejemplo como tetrafluorometano (CF<sub>4</sub>); terpenos y terpenoides tales como isopreno (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) y sus derivados.
- 15
- 20
- 25
- La presente invención describe además una instalación para la funcionalización de un producto pulverulento mediante el método de acuerdo con la invención que comprende:
- 30 - un reactor de plasma colocado en una posición vertical;
- un primer dispositivo con respecto al reactor para admitir un precursor gaseoso de especie activa en el reactor;
- un segundo dispositivo con respecto al reactor de plasma para cargar el reactor con un producto pulverulento;
- un tercer dispositivo con respecto al reactor de plasma para retirada del producto pulverulento del reactor en el que el segundo dispositivo y el tercer dispositivo incluyen una o más cámaras de cierre aisladas por una o más válvulas del reactor de plasma;
- 35 - un cuarto dispositivo que rodea a al menos una parte del reactor que suministra ondas electromagnéticas para la generación del plasma;
- un quinto dispositivo con respecto al reactor de plasma para la generación de presión baja en el reactor de plasma.
- Las realizaciones preferidas de la instalación de acuerdo con la invención describen al menos una o una combinación apropiada de las siguientes características:
- 40 - el segundo dispositivo incluye un distribuidor del producto pulverulento;
- el cuarto dispositivo es una antena, preferiblemente de forma de bobina solenoide;
- el segundo dispositivo incluye una tolva con respecto a una cámara de cierre;
- el primer dispositivo comprende un controlador de masa de flujo.

#### 45 Descripción corta de los dibujos.

La Figura 1 representa el esquema del montaje de funcionalización de plasma de la presente invención.

La Figura 2 representa las imágenes de TEM de la estructura de los CNT de pristina (A) y los CNT después de

tratamiento de plasma en atmósfera de O<sub>2</sub> (B) y alilamina (C).

La Figura 3 representa espectros de fotoelectrones de rayos X típicos de los CNT antes de (A) y después de (B) funcionalización en atmósfera de N<sub>2</sub> con los picos característicos de C, N y O.

5 La Figura 4 representa la influencia de la energía del Campo Electromagnético de Radiofrecuencias (RF EM, por sus siglas en inglés) sobre la concentración de nitrógeno unido en la superficie de los CNT después de tratamiento de plasma en atmósfera de N<sub>2</sub> (basado en mediciones de XPS).

La Figura 5 representa la influencia del número de pasos por el plasma sobre la concentración de nitrógeno y oxígeno en los CNT después de tratamiento de plasma de N<sub>2</sub> (basado en mediciones de XPS).

10 La Figura 6 representa la influencia del número de las bobinas de la antena sobre la concentración de nitrógeno en los CNT después de tratamiento de plasma en atmósfera de N<sub>2</sub> (basado en mediciones de XPS).

La Figura 7 presenta imágenes de microscopía de barrido electrónico típicas de materiales no de carbono ensayadas en montaje de funcionalización de plasma de la presente invención: ferrita (A, B), sílice de combustión (C, D), vidrio de silicato (E, F), cloisita (G, H).

### Descripción detallada de la invención

15 Se desarrolló un método a gran escala para la funcionalización de polvos y en particular nanotubos de carbono, junto con un tipo de reactor específico.

El método se basa en el tratamiento de los polvos en condiciones de plasma y en particular en condiciones de plasma de radiofrecuencias (RF) en presencia de diferentes gases.

20 Dependiendo de la naturaleza del gas usado, este método da como resultado el caso particular de nanotubos de carbono en la sustitución de una parte de los átomos de carbono por otros átomos o grupos de átomos y/o en la unión de otros átomos o grupos de átomos a los átomos de carbono de los CNT o en la deposición de una capa de diversas sustancias sobre la superficie de los CNT.

La variación de las condiciones del procedimiento permite variar la naturaleza y la concentración de los elementos o compuestos introducidos en o depositados sobre la estructura de la superficie del CNT u otros polvos.

25 Las principales ventajas del método de acuerdo con la invención son:

- tratamiento de la superficie en frío (no hay calentamiento del montaje y el producto pulverulento);
- posibilidad de variar la naturaleza y la concentración de los elementos introducidos;
- alto rendimiento del procedimiento en comparación con otros métodos existentes de funcionalización;

### Descripción del montaje

30 La Figura 1 presenta el esquema de montaje para la funcionalización de plasma. El montaje desarrollado consiste en un suministro 1 de energía de RF con una caja 2 de igualación que se conecta con una antena 3. La antena tiene diversas bobinas solenoides y se pone alrededor de un reactor 4 de cuarzo vertical. La expresión "reactor vertical" o "posición vertical" se debería entender como "sustancialmente vertical", comprendiendo posiciones que se desvían ligeramente de un ángulo recto de 90°.

35 El reactor se conecta en la parte superior con un sistema 5 de inserción de energía (alimentación) con medios de alimentación, por ejemplo un tornillo sinfín 6 y una entrada 7 de gas y en el fondo con un sistema 8 de recuperación de producto. La tubería de gas consiste en un sistema 7 de entrada de gases, un controlador 9 de masa de flujo y un balón de gas (en el caso de precursores gaseosos) o envase como un líquido (en el caso de precursor en estado líquido) 10. En una realización particular, tanto la entrada de gas como el sistema de bombeo están situados en la parte superior del reactor.

40 La presión en el interior del reactor vertical está controlada por uno o más sistemas (11, 13) de turbobombeo y un sistema 12 de protección evita la propagación de ondas electromagnéticas fuera de la zona del reactor.

45 El polvo tratado se suministra desde el sistema de inserción en la parte de arriba del reactor por un sistema de alimentación adecuado, por ejemplo un tornillo sinfín y se transfiere a través del reactor donde se somete al tratamiento de plasma mientras cae por fuerzas de la gravedad al fondo del reactor donde se recoge.

Puesto que el reactor opera en condiciones de presión baja específicas, las cámaras de cierre de salida 8 (vacío) y de entrada 5 son necesarias para la introducción y la recuperación de los polvos tratados con plasma para mantener una presión baja en el interior del reactor. Las cámaras de cierre dobles en una posición paralela (5, 8) tal como se

representa en la Figura 1 son configuraciones preferidas que permiten un procedimiento de funcionalización continuo sin interrupción del suministro y recuperación de polvo.

### Condiciones de operación

5 El plasma RF es generado por una frecuencia de 13,56 MHz y la energía disponible oscila entre 100 – 1.000 vatios. La presión de gas del procedimiento en el reactor durante el tratamiento está en el intervalo de  $10^{-2}$  y 10 Pa.

10 La funcionalización se puede realizar en presencia de diversas sustancias, por ejemplo gases inertes tales como argón (Ar), helio (He), gases que contienen nitrógeno tales como nitrógeno molecular ( $N_2$ ), amoníaco ( $NH_3$ ); gases que contienen oxígeno tales como oxígeno ( $O_2$ ), ozono ( $O_3$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $CO_2$ ); alcanos tales como, por ejemplo, etano ( $C_2H_6$ ), hexano ( $C_6H_{14}$ ); alquenos tales como, por ejemplo, etileno ( $C_2H_4$ ); alquilos tales como, por ejemplo acetileno ( $C_2H_2$ ); monómeros tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo ( $C_5H_8O_2$ ); ácidos carboxílicos con la fórmula R-COOH, donde R es algún grupo funcional monovalente y R puede ser saturado, por ejemplo ácido propanoico ( $C_3H_6O_2$ ) o insaturado, por ejemplo ácido acrílico ( $C_3H_4O_2$ ); aminas tales como alquilaminas, por ejemplo metilamina ( $CH_5N$ ), heptilamina ( $C_7H_{17}N$ ), butilamina ( $C_4H_{11}N$ ), propilamina ( $C_3H_9N$ ), 1,3-diaminopropano o alilaminas tales como alilamina ( $C_3H_7N$ ); amidas tales como, por ejemplo, dimetilformamida ( $C_3H_7NO$ ), alcoholes tales como metanol ( $CH_3OH$ ), etanol ( $C_2H_5OH$ ), alcohol alílico ( $C_3H_5OH$ ), alcohol isopropílico ( $C_3H_7OH$ ), 1-propanol ( $C_3H_7OH$ ), alcohol propargílico ( $C_3H_3OH$ ), alcohol furfúrico ( $C_5H_5O_2H$ ), isobutanol ( $C_4H_9OH$ ); silanos y sus derivados; siloxanos y sus derivados tales como hexametildisiloxano ( $C_6H_{18}OSi_2$ ); halógenos y sus derivados, tales como fluorocarbonos, por ejemplo como tetrafluorometano ( $CF_4$ ); terpenos y terpenoides tales como isopreno ( $C_5H_8$ ) y sus derivados.

20 El método y la instalación son adecuados para cualquier material pulverulento. Ejemplos no limitantes de polvos sometidos a funcionalización pueden ser nanotubos de carbono de una sola pared (los SWCNT, por sus siglas en inglés) o multi-pared (los MWCNT, por sus siglas en inglés), fibras de carbono, negro de carbón, grafito, fibras de vidrio, óxidos de metal ej: ferrita, sílice de combustión, vidrio de silicatos, nanoarcillas.

### Métodos de caracterización

25 La estructura de las partículas después de funcionalización se caracterizó por microscopía de transmisión electrónica (TEM, por sus siglas en inglés). La concentración de elementos insertados ha sido estimada por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés).

30 En el caso particular de nanotubos de carbono, las propiedades eléctricas y mecánicas únicas de los materiales compuestos a base de polímeros que contienen estos nanotubos se obtienen mediante la estructura y la morfología de sus agregados. La conservación de la estructura de los CNT y sus agregados durante la funcionalización es por lo tanto una de las tareas importantes. La estructura de los CNT antes y después de funcionalización de plasma se investigó con TEM. Las imágenes de TEM típicas de nanotubos tratados con plasma y plasma presentados en la figura 2 demuestran que el procedimiento de funcionalización de plasma no cambia la estructura de los nanotubos, actuando principalmente sobre la superficie del extremo de los CNT.

35 Los espectros de XPS de los CNT después de funcionalización de plasma demostraron la introducción/unión de los elementos (O o/y N) en los nanotubos. La estimación de las concentraciones atómicas de carbono y elementos introducidos se basa en las mediciones del área de sus picos característicos. Los cambios en los espectros XPS típicos de los CNT después de funcionalización se presentan en la figura 3.

40 La naturaleza de los elementos introducidos durante la funcionalización de plasma puede variar usando diferentes gases. La concentración de los elementos puede variar cambiando los siguientes parámetros:

- energía de RF;
- longitud de la antena (cantidad de bucles de solenoide o distancia entre ellos);
- presión de gas del procedimiento;
- número de pasos del material a través del plasma.

45 Los resultados presentados en la figura 4 demuestran que el aumento de la energía de 100 hasta 300 vatios da como resultado el aumento de la concentración de nitrógeno en los CNT de 3 a 9% atómico. El aumento del número de pasos a través de la zona de plasma también da como resultado el aumento de la concentración de los elementos introducidos (fig. 5). También se puede conseguir una concentración mayor de elementos introducidos aumentando el número de buques de solenoide en la antena (fig. 6). Así, el aumento del número de bobinas de 4 a 8 conduce al aumento de dos veces aproximadamente de la concentración de nitrógeno.

**Ejemplos**

## Ejemplo 1

Se pusieron 5,0 g de nanotubos de carbono de multi-pared en el depósito del sistema de inserción mediante una cámara de cierre de entrada, se cerró herméticamente el sistema y se bombeó el montaje por una turbobomba hasta una presión de  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa. Se insertó un gas  $N_2$  en el sistema por la parte superior del tubo del reactor vertical con una presión de aproximadamente 0,99 Pa. El plasma de RF se generó por una frecuencia de 13,56 MHz con una energía de 300 W y una antena con 4 bobinas solenoides en un reactor de cuarzo. Se transfirieron los CNT del depósito al centro del reactor en la parte superior usando el sistema de inserción como un tornillo sinfín con la velocidad de 0,4 rotación/s aproximadamente. Se hicieron pasar los CNT por la zona de plasma conducidos por la fuerza de la gravedad. Después de pasar la zona de plasma, se recogieron los CNT en el tanque del sistema de recuperación mediante una cámara de cierre de salida. El sistema completo se dispone para coordinar el cierre y la abertura de las cámaras de cierre de manera que la presión baja se puede mantener al tiempo que es posible un suministro continuo y la recuperación de los CNT. La concentración de N, O y C se estimó por el método XPS. Se investigó la estructura de los CNT por microscopía de transmisión electrónica. La composición de la muestra de los CNT después de funcionalización es la siguiente: 93,7 % atómico de C, 2,9 % atómico de N, 3,4% atómico de O. La composición de la muestra de los CNT antes de funcionalización fue: 99,1% atómico de C, 0,9 % atómico de O.

## Ejemplo 2:

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó un gas  $NH_3$  en vez de  $N_2$ , con la misma presión (0,99 Pa). La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 96,8 % atómico de C, 1,0 % atómico de N, 2,2 % atómico de O.

## Ejemplo 3:

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó un gas  $C_3H_5NH_2$  en vez de  $N_2$ , con la misma presión (0,99 Pa). La composición de muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 95,7 % atómico de C, 1,8 % atómico de N, 2,5 % atómico de O.

## Ejemplo 4:

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó un gas  $H_2$  en vez de  $N_2$ , con la misma presión (0,99 Pa). La composición de muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 98,5 % atómico de C y 1,5 % atómico de O.

## Ejemplo 5:

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó un gas  $H_2O$  en vez de  $N_2$ , con la misma presión (0,99 Pa). La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 97,2 % atómico de C y 2,8 % atómico de O.

## Ejemplo 6:

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó un gas  $O_2$  en vez de  $N_2$ , con la misma presión (0,99 Pa). La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 96,5 % atómico de C y 3,5% atómico de O.

## Ejemplo 7:

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó un gas  $C_3H_4O_2$  en vez de  $N_2$ , con la misma presión (0,99 Pa). La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 97,6 % atómico de C y 2,4 % atómico de O.

## Ejemplo 8:

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se hizo pasar la muestra por la zona de plasma 5 veces en vez de una. La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones XPS fue la siguiente: 87,4 % atómico de C, 6,2 % atómico de N, 6,4 % atómico de O.

## Ejemplo 9

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó la antena con 8 bobinas solenoides en vez de una antena de 4 bobinas. La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 91,2 % atómico de C, 5,6 % atómico de N, 3,2 % atómico de O.

Ejemplo 10

5 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó la antena con 8 bobinas solenoides en vez de una antena de 4 bobinas y se hizo pasar la muestra a través de una zona de plasma 5 veces en vez de una. La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 81,3 % atómico de C, 13,4 % atómico de N, 5,3 % atómico de O.

Ejemplo 11

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó la potencia de 100 W en vez de 300 W. La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 94,7 % atómico de C, 1,2 % atómico de N, 4,1 % atómico de O.

10 Ejemplo 12

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó la potencia de 200 W en vez de 300 W. La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 89,8 % atómico de C, 5,9 % atómico de N, 4,3 % atómico de O.

Ejemplo 13

15 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó la presión de N<sub>2</sub> de 0,48 Pa en vez de 0,99 Pa. La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 88,1 % atómico de C, 8,7 % atómico de N, 3,2 % atómico de O.

Ejemplo 14

20 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó la presión de N<sub>2</sub> de 0,48 Pa en vez de 0,99 Pa y se usó la potencia de 100 W en vez de 300 W. La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 93,5 % atómico de C, 3,1 % atómico de N, 3,4 % atómico de O.

Ejemplo 15

25 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usó la presión de N<sub>2</sub> de 0,48 Pa en vez de 0,99 Pa y se usó la potencia de 200 W en vez de 300 W. La composición de la muestra de CNT después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 93,7 % atómico de C, 3,7 % atómico de N, 2,6 % atómico de O.

Ejemplo 16

30 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usaron 5,0 g de negro de carbón (KETJENBLACK EC600JD, AKZO NOBEL) en vez de nanotubos de carbono multi-pared. La composición de la muestra después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 93,5 % atómico de C, 4,1 % atómico de N, 2,4 % atómico de O. La composición de la muestra antes del tratamiento de plasma fue: 97,4 % atómico de C, 2,6 % atómico de O.

Ejemplo 17

35 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usaron 5,0 g de grafito (Expandable graphite GHL PX 98, HUNTSMAN) en vez de nanotubos de carbono multi-pared. La composición de la muestra después de funcionalización basado en mediciones de XPS fue la siguiente: 95,2 % atómico de C, 1,6 % atómico de N, 3,2 % atómico de O. La composición de la muestra antes del tratamiento fue: 99,1 % atómico de C, 0,9 % atómico de O.

40 Ejemplo 18

45 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usaron 5,0 g de fibras de vidrio en vez de nanotubos de carbono multi-pared. La composición de la muestra después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 44,2 % atómico de C, 16,1 % atómico de N, 39,7 % atómico de O. La composición de la muestra antes del tratamiento fue: 73,4 % atómico de C, 26,6 % atómico de O. No se detectó presencia de Si debido a la presencia de polímero que se dimensiona sobre la superficie de las fibras de vidrio.

Ejemplo 19

Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usaron 5,0 g de polvo de ferrita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que consiste en partículas de forma irregular con tamaño 0,2 -50 μm (figura 7A, B), en vez de nanotubos de

5 carbono multi-pared, se usó la antena con 8 bobinas solenoides en vez de una antena de 4 bobinas, se usó la presión de  $N_2$  de 2,0 Pa en vez de 0,99 Pa y se hizo pasar la muestra por la zona de plasma 5 veces en vez de una. La composición de la muestra después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 2,9 % atómico de N, 67,4 % atómico de O, 29,7 % atómico de Fe. La composición de la muestra antes del tratamiento fue: 69,1 % atómico de O, 30,9 % atómico de Fe.

#### Ejemplo 20

10 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usaron 5,0 g de polvo de sílice de combustión ( $SiO_2$ ), que consiste en aglomerados con tamaño 1-20  $\mu m$  de partículas con tamaño <100 nm (figura 7C, D), en vez de nanotubos de carbono multi-pared, se usó la antena con 8 bobinas solenoides en vez de una antena de 4 bobinas, se usó  $C_3H_5NH_2$  en vez de  $N_2$  con la presión de 2,0 Pa y se hizo pasar la muestra por la zona de plasma 5 veces en vez de una. La composición de la muestra después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 1,9 % atómico de N, 65,7 % atómico de O, 32,4 % atómico de Si. La composición de la muestra antes del tratamiento fue: 67,1 % atómico de O, 32,9 % atómico de Si.

#### Ejemplo 21

15 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usaron 5,0 g de polvo de vidrio de silicato (con fórmula aproximada  $Na_2O-CaO-6SiO_2$ ), que consiste en partículas esféricas con tamaño 0,1 - 50  $\mu m$  (figura 7E, F), en vez de nanotubos de carbono multi-pared, se usó la antena con 8 bobinas solenoides en vez de una antena de 4 bobinas, se usó la presión de  $N_2$  de 2,0 Pa en vez de 0,99 Pa y se hizo pasar la muestra por la zona de plasma 5 veces en vez de una. La composición de la muestra después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 0,8 % atómico de N, 62,2 % atómico de O, 25,5 % atómico de Si, 9,9 % atómico de Na, 1,6 % atómico de Ca. La composición de la muestra antes del tratamiento fue: 63,2 % atómico de O, 26,4 % atómico de Si, 8,8 % atómico de Na, 1,6 % atómico de Ca.

#### Ejemplo 22

25 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usaron 5,0 g de polvo de vidrio de silicato (con fórmula aproximada  $Na_2O.CaO.6SiO_2$ ) en vez de nanotubos de carbono multi-pared, se usó la antena con 8 bobinas solenoides en vez de una antena de 4 bobinas, se usó alilamina ( $C_3H_5NH_2$ ) con presión de 2,0 Pa en vez de nitrógeno y se hizo pasar la muestra por la zona de plasma 5 veces en vez de una. La composición de la muestra después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 12,1 % atómico de N, 56,2 % atómico de O, 23,7 % atómico de Si, 6,6 % atómico de Na, 1,4 % atómico de Ca. La composición de la muestra antes del tratamiento fue: 63,2 % atómico de O, 26,4 % atómico de Si, 8,8 % atómico de Na, 1,6 % atómico de Ca.

#### Ejemplo 23

35 Se eligieron las mismas condiciones de operación que en el Ejemplo 1, pero se usaron 5,0 g de polvo de nanoarcilla Cloisita 20A (con fórmula aproximada  $M_x(Al_{4-x}Mg)Si_8O_{28}(OH)_4$ , donde M puede ser  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  o  $NH_4^+$ ), que consiste en aglomerados de forma irregular de partículas de tipo escamas con tamaño de agregados 1 - 20  $\mu m$  (figura 7H, G), en vez de nanotubos de carbono multi-pared, se usó la antena con 8 bobinas solenoides en vez de una antena de 4 bobinas, se usó presión de  $N_2$  de 2,0 Pa en vez de 0,99 Pa y se hizo pasar la muestra por la zona de plasma 5 veces en vez de una. La composición de la muestra después de funcionalización basada en mediciones de XPS fue la siguiente: 8,5 % atómico de N, 56,8 % atómico de O, 21,8 % atómico de Si, 9,5 % atómico de Al, 3,4 % atómico de Mg. La composición de la muestra antes del tratamiento fue: 62,0 % atómico de O, 23,7 % atómico de Si, 10,6 % atómico de Al, 3,7 % atómico de Mg.

Tabla 1 resume la correlación entre la naturaleza del gas, los parámetros de la reacción y la concentración de los elementos que se introducen en la estructura del polvo.

Número muestra	Tipo de polvo	Gas	Presión [Pa]	Antena (número de arrollamientos)	Potencia [W]	Número de pasos	Composición elemento, [% atómico]
1	MWCNT	-	-	-	-	-	99,1 (C), 0,0 (N), 0,9 (O)
1	MWCNT	N <sub>2</sub>	0,99	4	300	1	93,8 (C), 2,9 (N), 3,4 (O)
2	MWCNT	NH <sub>3</sub>	0,99	4	300	1	96,8 (C), 1,0 (N), 2,2 (O)
3	MWCNT	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	0,99	4	300	1	95,7 (C), 1,8 (N), 2,5 (N)
4	MWCNT	H <sub>2</sub>	0,99	4	300	1	98,5 (C), 0,0 (N), 1,5 (O)
5	MWCNT	H <sub>2</sub> O	0,99	4	300	1	97,2 (C), 0,0 (N), 2,8 (O)
6	MWCNT	O <sub>2</sub>	0,99	4	300	1	96,5 (C), 0,0 (N), 3,5 (O)
7	MWCNT	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0,99	4	300	1	97,6 (C), 0,0 (N), 2,4 (O)
8	MWCNT	N <sub>2</sub>	0,99	4	300	5	87,4 (C), 6,2 (N), 6,4 (O)
9	MWCNT	N <sub>2</sub>	0,99	8	300	1	91,2 (C), 5,6 (N), 3,2 (O)
10	MWCNT	N <sub>2</sub>	0,99	8	300	5	81,3 (C), 13,4 (N), 5,3 (O)
11	MWCNT	N <sub>2</sub>	0,99	4	100	1	94,7 (C), 1,2 (N), 4,1 (O)
12	MWCNT	N <sub>2</sub>	0,99	4	200	1	89,8 (C), 5,9 (N), 4,3 (O)
13	MWCNT	N <sub>2</sub>	0,48	4	300	1	88,1 (C), 8,7 (N), 3,2 (O)
14	MWCNT	N <sub>2</sub>	0,48	4	100	1	93,5 (C), 3,1 (N), 3,4 (O)
15	MWCNT	N <sub>2</sub>	0,48	4	200	1	93,7 (C), 3,7 (N), 2,6 (O)

16	negro de carbón	.	.	.	.	.	.	.	97,4 (C), 0,0 (N), 2,6 (O)
16	negro de carbón	N <sub>2</sub>	0,99	4	300	1	300	1	93,5 (C), 4,1 (N), 2,4 (O)
17	grafito	.	.	.	.	.	.	.	99,1 (C), 0,0 (N), 0,9 (O)
17	grafito	N <sub>2</sub>	0,99	4	300	1	300	1	95,2 (C), 1,6 (N), 3,2 (O)
18	fibras de vidrio	.	.	.	.	.	.	.	73,4 (C), 0,0 (N), 26,6 (O)
18	fibras de vidrio	N <sub>2</sub>	0,99	4	300	1	300	1	44,2 (C), 16,1 (N), 39,7 (O)
19	ferrita	.	.	.	.	.	.	.	0,0 (N), 69,1 (O), 30,9 (Fe)
19	ferrita	N <sub>2</sub>	2,00	8	300	5	300	5	2,9 (N), 67,4 (O), 29,7 (Fe)
20	silíce de combustión	.	.	.	.	.	.	.	0,0 (N), 67,1 (O), 32,9 (Si)
20	silíce de combustión	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NH <sub>2</sub>	2,00	8	300	5	300	5	1,9 (N), 65,7 (O), 32,4 (Si)
21	vidrio de silicato	.	.	.	.	.	.	.	0,0 (N), 63,2 (O), 26,4 (Si), 8,8 (Na), 1,6 (Ca)
21	vidrio de silicato	N <sub>2</sub>	2,00	8	300	5	300	5	0,8 (N), 62,2 (O), 25,5 (Si), 9,9 (Na), 1,6 (Ca)
22	vidrio de silicato	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NH <sub>2</sub>	2,00	8	300	5	300	5	12,1 (N), 56,2 (O), 23,7 (Si), 6,6 (Na), 1,4 (Ca)
23	cloisita	.	.	.	.	.	.	.	0,0 (N), 62,0 (O), 23,7 (Si) 10,6 (Al), 3,7 (Mg)
23	cloisita	N <sub>2</sub>	2,00	8	300	5	300	5	8,5 (N), 56,8 (O), 21,8 (Si) 9,5 (Al), 3,4 (Mg)

Tabla 1. La relación entre los parámetros de tratamiento de plasma y la naturaleza y la concentración de los elementos introducidos.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método continuo para la funcionalización de un producto pulverulento en un reactor de plasma que comprende las etapas de:
  - generar un plasma en un reactor vertical;
- 5 - poner el producto pulverulento en contacto con dicho plasma dejando que dichas partículas caigan por gravedad desde la parte superior a la parte baja del fondo de dicho reactor.
2. El método continuo según la reivindicación 1, que comprende las etapas de introducir dicho producto pulverulento en el reactor de plasma por una cámara (5) de cierre de entrada y recuperar un producto pulverulento funcionalizado en una cámara (8) de cierre de salida sin suspensión de ninguna de las etapas.
- 10 3. El método continuo según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho producto pulverulento comprende nanotubos de carbono.
4. El método continuo según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la presión del plasma es menor que 10 Pa, preferiblemente menor que 1 Pa y lo más preferiblemente menor que 0,8 Pa.
- 15 5. El método continuo según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que las moléculas para la generación del plasma se introducen en la parte de arriba del reactor de plasma.
6. El método continuo según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el plasma es generado por una frecuencia de 13,56 MHz y una potencia entre 100 y 1.000 vatios, preferiblemente entre 200 y 600 vatios.
- 20 7. El método continuo según cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que las moléculas para la generación del plasma se seleccionan del grupo que consiste en: argón (Ar), helio (He), nitrógeno (N<sub>2</sub>), oxígeno (O<sub>2</sub>), hidrógeno (H<sub>2</sub>), agua (H<sub>2</sub>O), amoníaco (NH<sub>3</sub>), alilamina (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), ácido acrílico (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), isopreno (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH) y etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).
8. Una instalación para la funcionalización de un producto pulverulento mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende:
  - un reactor de plasma situado en una posición vertical;
- 25 - un primer dispositivo con respecto al reactor para admitir un precursor de plasma gaseoso en el reactor;
- un segundo dispositivo con respecto al reactor de plasma para cargar el reactor con un producto pulverulento;
- un tercer dispositivo con respecto al reactor de plasma para retirada del producto pulverulento del reactor en el que el segundo dispositivo y el tercer dispositivo incluyen una o más cámaras de cierre aisladas por una o más válvulas del reactor de plasma;
- 30 - un cuarto dispositivo que rodea a al menos una parte del reactor que suministra ondas electromagnéticas para la generación del plasma;
- un quinto dispositivo con respecto al reactor de plasma para la generación de presión baja en el reactor de plasma.
9. La instalación según la reivindicación 8, en la que el segundo dispositivo incluye un distribuidor del producto pulverulento.
- 35 10. La instalación según la reivindicación 8 ó 9, en la que el cuarto dispositivo es una antena, preferiblemente en forma de bobina solenoide.
11. La instalación según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el segundo dispositivo incluye una tolva con respecto a una cámara de cierre.
- 40 12. La instalación según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en la que el primer dispositivo comprende un controlador de flujo, preferiblemente un controlador de masa de flujo.

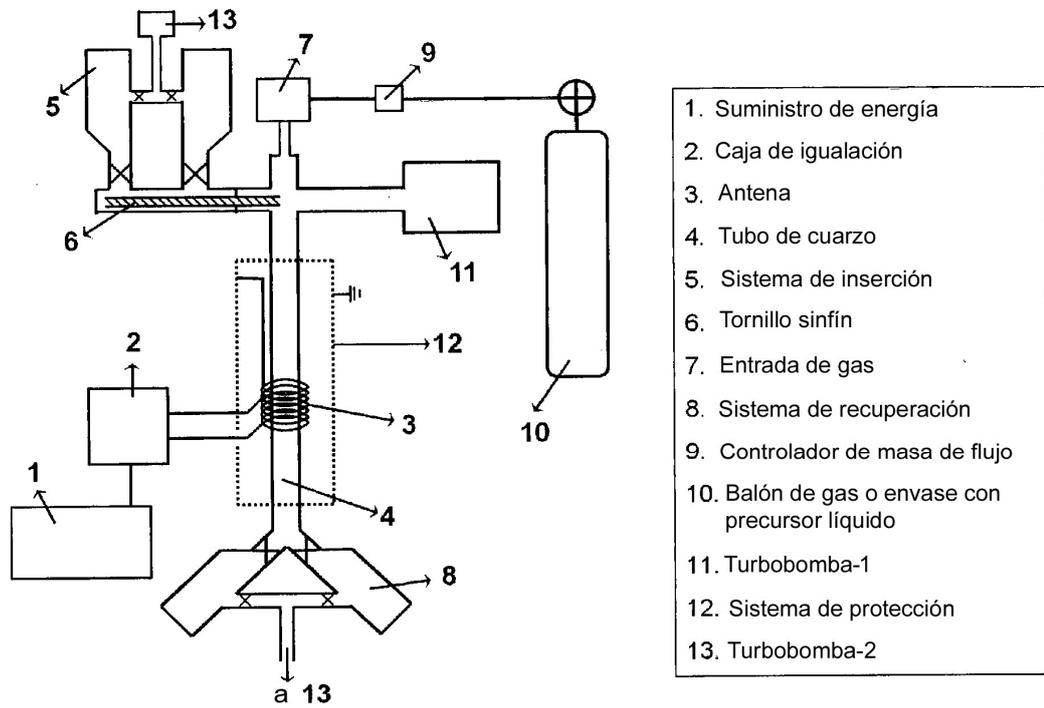


Figura 1

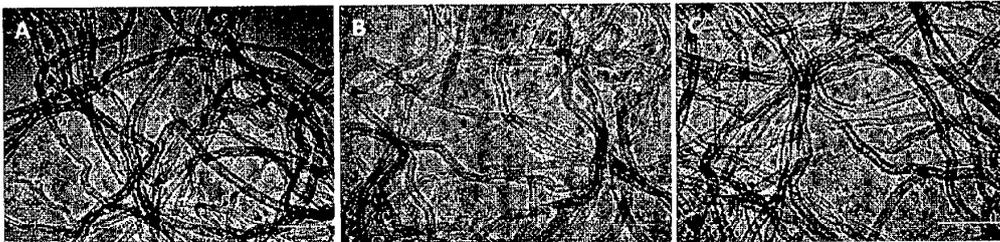


Figura 2

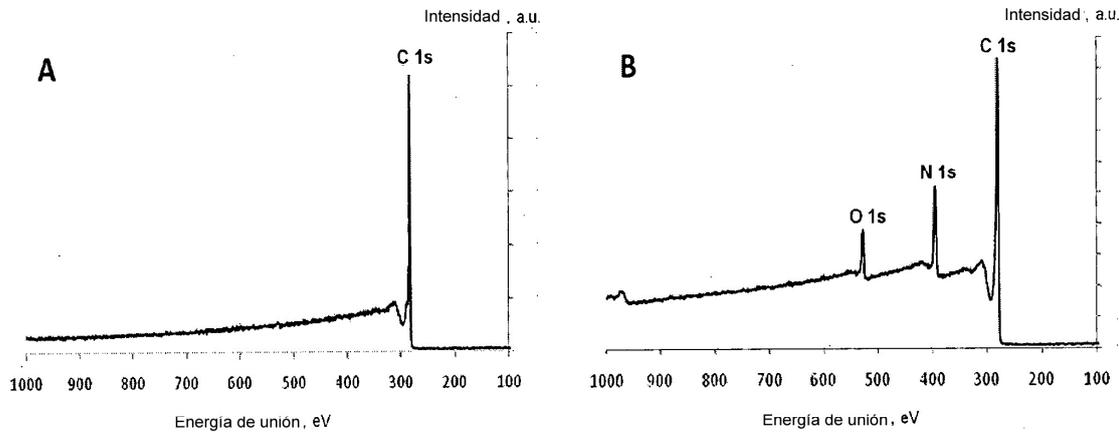


Figura 3

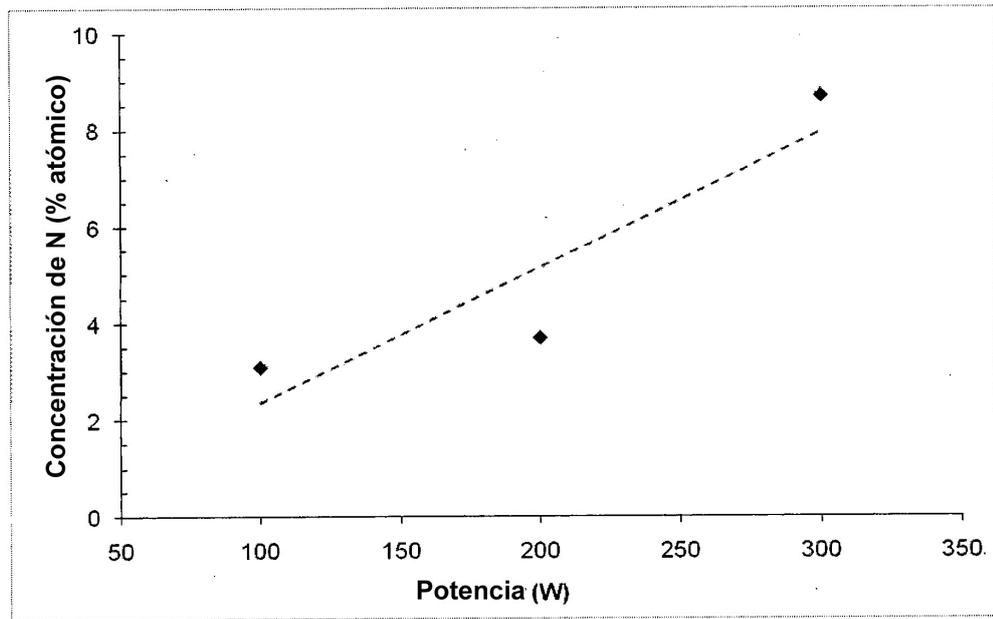


Figura 4

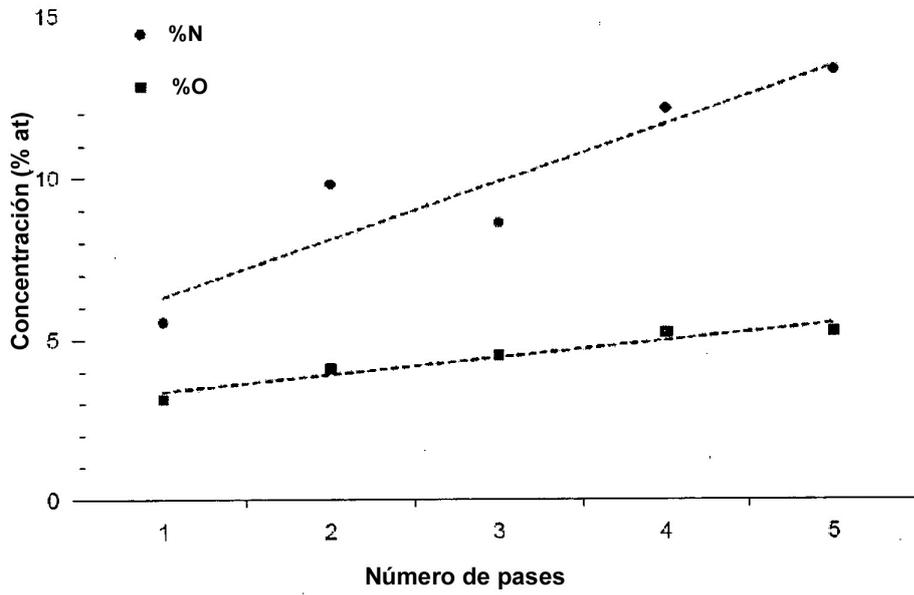


Figura 5

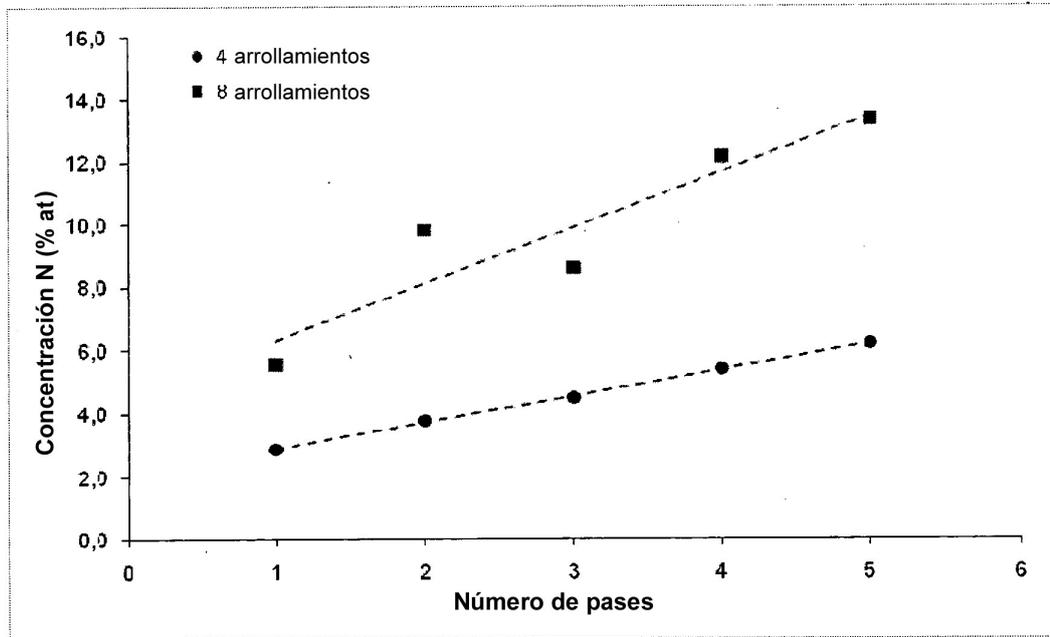


Figura 6

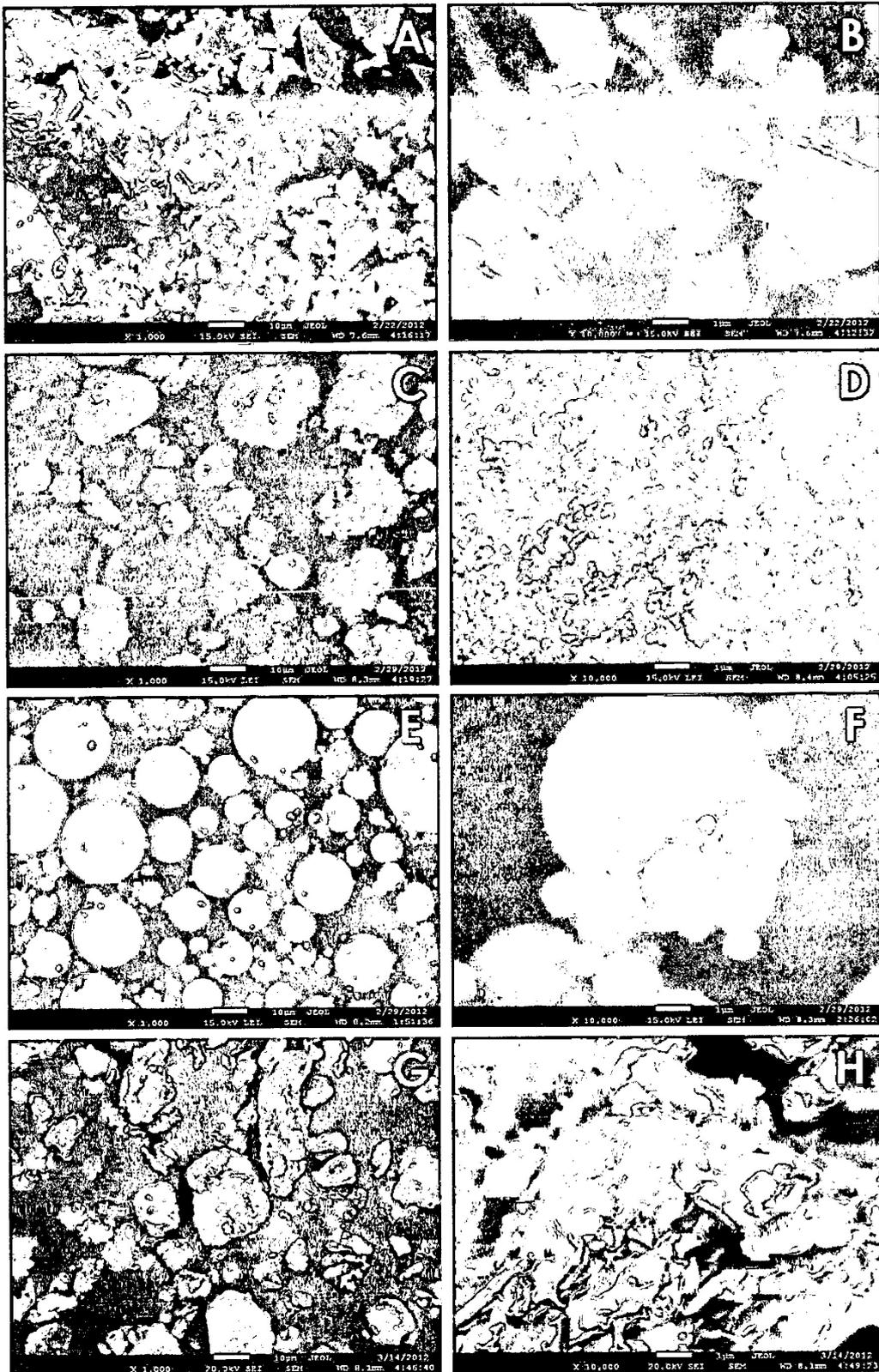


Figura 7